

VTT Technical Research Centre of Finland

Tunnistusteknologiat tekstiilien kierrätyksessä

Kamppuri, Taina ; Heikkilä, Pirjo; Pitkänen, Marja; Hinkka, Ville; Viitala, Janika; Cura, Kirsti; Zitting, Jaakko; Lahtinen, Teijo; Knuutila, Henna; Lehtinen, Liisa

Published: 06/05/2019

Document Version
Publisher's final version

[Link to publication](#)

Please cite the original version:

Kamppuri, T., Heikkilä, P., Pitkänen, M., Hinkka, V., Viitala, J., Cura, K., Zitting, J., Lahtinen, T., Knuutila, H., & Lehtinen, L. (2019). *Tunnistusteknologiat tekstiilien kierrätyksessä*. VTT Technical Research Centre of Finland. VTT Tutkimusraportti No. VTT-R-00092-19



VTT
<http://www.vtt.fi>
P.O. box 1000FI-02044 VTT
Finland

By using VTT's Research Information Portal you are bound by the following Terms & Conditions.

I have read and I understand the following statement:

This document is protected by copyright and other intellectual property rights, and duplication or sale of all or part of any of this document is not permitted, except duplication for research use or educational purposes in electronic or print form. You must obtain permission for any other use. Electronic or print copies may not be offered for sale.



Tunnistusteknologiat tekstiilien kierrätyksessä

Kirjoittajat: Taina Kamppuri, Pirjo Heikkilä, Marja Pitkänen, Ville Hinkka, Janika Viitala (VTT), Kirsti Cura, Jaakko Zitting, Teijo Lahtinen (LAMK), Henna Knuutila ja Liisa Lehtinen (Turku AMK)

Luottamuksellisuus: Julkinen

Raportin nimi Tunnistusteknologiat tekstiilien kierrätyksessä		
Asiakas Business Finland, Telaketju-konsortio	Asiakkaan viite 85/31/2017	
Projektin nimi Tekstiilien keräys, lajittelu ja hyödyntämisketju	Projektin numero/lyhytnimi 114213 / Telaketju	
Raportin laatija(t) Taina Kamppuri, Pirjo Heikkilä, Marja Pitkänen, Ville Hinkka, Janika Viitala (VTT), Kirsti Cura, Jaakko Zitting, Teijo Lahtinen (LAMK), Henna Knuutila ja Liisa Lehtinen (Turku AMK)	Sivujen lukumäärä 26	
Avainsanat Tekstiilien kierrätys, lajittelu, tunnistus	Raportin numero VTT-R-00092-19	
Tiivistelmä <p>Tässä raportissa kartoitetaan tekstiilijätteen koneelliseen tunnistukseen soveltuvia tunnistustekniikoita. Tekstiilijätteessä on useita eri polymeerimateriaaleja. Materiaalien lajittelu nostaa materiaalin jalostusarvoa, varmistaa sen soveltuvuuden erilaisiin kierrätysprosesseihin ja takaa myös lopputuotteen koostumuksen. Lajittelua varten materiaalit on tunnistettava. Tekstiilijätteen lajittelu materiaalien mukaan käsin on mahdollista mutta hidasta. Käsinlajittelijalle materiaalitunnistukseen soveltuvat käsikäyttöiset FTIR- ja NIR-tekniikkaan perustuvat sensorit. Koneellisella tunnistuksella tekstiilijätteen lajittelu tehostuu ja kapasiteetti kasvaa. Automatisoiduissa lajittelulinjastoissa materiaalin tunnistukseen käytetään lähinnä NIR-teknologiaa, jonka etuna on nopea ja ainetta tuhoamaton analyysi materiaalikoostumuksesta ilman kontaktia materiaaliin. Raportissa on kartoitettu myös tekoälyn, konenäön ja erilaisten tunnisteisiin perustuvien merkkauksten (RFID, viivakoodi) soveltuvuutta tunnistusmenetelmäksi.</p> <p>Tekstiilien valmistuksen eri vaiheissa käytetään lukuisia eri kemikaaleja, joista osa voi jäädä tuotteeseen tai on tarkoitettu jäämään tuotteeseen (esim. palosuoja-aineet). Tekstiilin kontaminaatio on myös mahdollista monissa sen elinkaaren vaiheissa. Koneellisella tunnistuksella ei vielä pystytä havaitsemaan mahdollisia kemikaalijäämiä. Erilaiset haitalliset kemikaalijäämät saattavat siten olla työturvallisuusriski kierrätyksen eri vaiheissa. Valmiin kierrätysmateriaalia sisältävän tekstiilituotteen tuoteturvallisuus on mahdollista määrittää erilaisin standardoiduin kemiallisin menetelmin.</p>		
Luottamuksellisuus	Julkinen	
Tampere 6.5.2019 Laatija	Tarkastaja	Hyväksyjä
Taina Kamppuri Erikoistutkija	Ali Harlin Tutkimusprofessori	Kristian Salminen Teknologiapäällikkö
VTT:n yhteystiedot VTT, Taina Kamppuri, PL 1300, 33101 Tampere, taina.kamppuri@vtt.fi		
Jakelu (asiakkaat ja VTT) VTT, Business Finland, Telaketju konsortio		
<p><i>VTT:n nimen käyttäminen mainonnassa tai tämän raportin osittainen julkaiseminen on sallittu vain Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy:ltä saadun kirjallisen luvan perusteella.</i></p>		

Alkusanat

Telaketju on yhteistyöverkosto, jonka tavoitteena on edistää tekstiilien kierrätystä. Verkostossa rakennetaan poistotekstiilien lajittelu- ja hyödyntämisketjun ekosysteemiä Suomessa. Keräyksen ja lajittelun lisäksi projektissa on etsitty ja demonstroitu kierrätetylle jätetekstiilille soveltuvia jatkojalostusprosesseja ja loppukäyttökohteita. Tutkimusorganisaatioiden ja yritysten yhteistyötä ovat rahoittaneet Business Finland (aiemmin Tekes) sekä Ympäristöministeriö. Tämä työ ja raportti on tehty Telaketju Tekes -projektin laatuasioihin keskittyvässä kokonaisuudessa.

Telaketju-kokonaisuudessa on mukana laaja joukko arvoverkoston toimijoita, jotka vievät tekstiilikierrätystä eteenpäin. Tutkimusorganisaatioiden lisäksi kiitokset myös mukana olleille yrityksille: Pure Waste Textiles, Touchpoint, Soften, Recci, Tramel, Remeo, Paptic, MJV Sähkö, Ilmakunnas, Finlayson, Lounais-Suomen Jätehuolto, SOL Pesulapalvelut, Infinited Fibre Company, Suominen, Globe Hope ja FAMILON. Lisäksi erityiset kiitokset VTT:n tutkija Tuula Kajolinnalle NIR-tunnistuksesta pitkällä aallonpituusalueilla ja Maria Elanderille IVL Svenska Miljöinstitutet SipTex-linjan esittelystä ja yhteistyöstä. Kiitokset kaikille!

Tampere 6.5.2019

Tekijät

Sisällysluettelo

Alkusanat	2
Sisällysluettelo.....	3
1. Johdanto.....	4
2. Tekstiilimateriaalien tunnistusteknologiat	6
2.1 Infrapunaspektroskopiaan perustuvat menetelmät.....	6
2.1.1 NIR	6
2.1.2 FTIR	8
2.2 Muut spektroskooppiset menetelmät	8
2.2.1 Raman.....	8
2.2.2 Hyperspektrikuvantaminen.....	9
2.3 Tekoäly	9
2.3.1 Konenäkö.....	10
2.3.2 2D- ja 3D-hahmontunnistus.....	10
2.4 Erillisiin tunnisteisiin perustuvat tunnistusmenetelmät	12
2.4.1 RFID	12
2.4.2 Viivakoodit	13
3. Automatisoidut tekstiilien lajittelulinjastot	14
3.1 REISKAtex® - LAMK	14
3.2 Fibersort - Valvan	15
3.3 Muut pilotit	16
4. Tekstiileissä olevat kemikaalit ja niiden tunnistusmahdollisuudet	17
4.1 Kielletyt ja rajoitetut aineet tekstiileissä	17
4.2 Tekstiileissä esiintyvät pinta-aktiiviset aineet.....	18
4.3 Tekstiileissä olevat palosuoja-aineet ja niiden tunnistus	19
5. Yhteenveto	22
Kirjallisuus.....	24

1. Johdanto

Tekstiilien kiertotaloudessa on useita eri tapoja hyödyntää poistotekstiiliä. Ensisijaisesti tekstiiliä tulee käyttää alkuperäisessä käyttötarkoituksessaan mahdollisimman pitkään. Tavoitteen toteutumisessa ovat keskeisiä olemassa olevat toimijat, kuten *second hand* liikkeet, kierrätyskeskukset ja hyväntekeväisyysjärjestöjen myymälät sekä kuluttajien välinen suora vaihdanta ja kauppa. Materiaaleja, kuten hyväkuntoisia kankaita, nauhoja ja muita tarvikkeita, hyödyntävät niin askartelijat kuin käsityöläiset, mutta myös materiaalien uusiokäyttöön erikoistuneet yritykset.

Kun tuotteet eivät enää ole uudelleenkäyttöön soveltuvia, niiden materiaaleja voidaan kierrättää takaisin tekstiiliksi. Tekstiilit voidaan kierrättää kuitutasolla eli mekaanisesti tai kuitujen raaka-aineena kemiallisesti. Synteettiset kuidut voidaan kierrättää myös termisesti eli sulatuksen kautta. Mekaanisessa kierrätyksessä poistotekstiilit leikataan pieniksi tilkuiksi ja tilkut avataan kuiduiksi, joita voidaan käyttää uudelleen tekstiilituotteiden valmistukseen joko langan tai kuitukankaan valmistuksen kautta. Periaatteessa kuituseokset soveltuvat mekaaniseen kierrätykseen, mutta prosessointi on helpompaa, jos materiaali koostuu vain yhdestä kuitutyypistä. Loppukäyttökohteeseen halutaan kuitenkin yleensä tiettytyypistä kuitua tai kuituseosta, joten kuitujen tunnistus lajittelussa on tarpeen.

Tekstiilikuitujen kemiallinen kierrätys polymeeritasolla tapahtuu liuottamalla. Tällainen prosessi sopii selluloosapohjaisille kuiduille, joita ovat kasvikuidut, kuten puuvilla ja pellava, sekä synteettisille kuiduille, kuten akryylille. Polymeerien liukoisuus erilaisiin liuottimiin vaihtelee, joten kuituseokset ovat prosessissa ongelma. Jos seoksesta vain tietyt kuidut liukenevat, täytyy liukenematon osa poistaa joko suodattamalla tai hajottamalla kemiallisesti ennen uusiokuidun valmistusta. Tämä lisää prosessin kustannuksia. Terminen kierrätys sulattamalla toimii vastaavasti vain yhden tyyppiselle synteettiselle raaka-aineelle, koska eri polymeereillä on erilaiset sulamislämpötilat.

Synteettiset kuidut voidaan kierrättää myös hajottamalla polymeerit rakennusosiinsa eli monomeereiksi sekä uudelleenpolymeroimalla ne haluttuun pituuteen. Tämä palauttaa polymeeristä tehtävän kuidun ominaisuudet uutta vastaaviksi. Myös kemialliset polymerointiprosessit ovat jokaiselle polymeerityypille erilaiset. Nämä prosessit ovat siten mekaanista kierrätystä tarkempia tai kustannusherkeempiä materiaalien puhtauden suhteen ja asettavat siten tarkkuusvaatimuksia tekstiilien tunnistukselle.

Laajamittaisen tekstiilijätteen materiaalien kierrätyksen käynnistämisen esteenä on se, että poistotekstiiliä ei kannata kerätä ja lajitella ennen kuin sille on hyödyntäjiä. Toisaalta hyödyntäjiä on hankala löytää ennen kuin lajiteltua ja vaatimukset täyttävää materiaalia on saatavana riittäviä määriä. Mekaaninen kierrätys on kokoluokaltaan tyypillisesti pientä tai keskisuurta teollisuutta, ja sulatustyö voi olla kannattavaa liiketoimintaa pienemmässäkin mittakaavassa. Kemialliset prosessit, kuten liuotus tai uudelleenpolymeroiminen, ovat sen sijaan prosessiteollisuutta, jolloin taloudellisesti toimiva tehdas on tyypillisesti mittakaavaltaan mekaanista ja termistä kierrätyslaitosta suurempi. Tarkkuuden lisäksi myös tunnistuslinjan tuotantokapasiteetin tulee siis myös olla korkea erityisesti kemiallisissa prosesseissa.

Tekstiiliteollisuuden sivutuotteena syntyvä *pre-consumer* tekstiilijäte on helpommin hyödynnettävissä kuin kuluttajilta tuleva *post-consumer* tekstiilijäte, sillä se on melko puhdasta ja kulumatonta ja sen koostumus tunnetaan yleensä hyvin. Teollisuuden sivuvirtoja hyödynnetään jo nyt, mutta hyödyntäminen on rajallista sen potentiaaliin nähden. Kuluttajapoistotekstiilit (*post-consumer*) muodostavat huomattavasti suuremman materiaalivirran. Sen hyödyntämisen haasteena on kuitenkin suuri lajittelun tarve, sillä materiaali on kuluneisuudeltaan ja koostumukseltaan sekalaista ja tuntematonta. Se saattaa myös olla likaista. Kierrätetyn materiaalin käyttöön liittyy siis myös työ- ja tuoteturvallisuuteen liittyviä tekijöitä, kuten kemikaaliturvallisuus.

Teollisen mittakaavan hyödyntämisen mahdollistava lajittelu voisi käytännössä olla jonkinlainen yhdistelmä käsinlajittelua ja koneellista lajittelua. Ammattitaitoinen käsinlajittelija pystyy erottamaan materiaalivirrasta uudelleenkäyttöön sopivat, myyntiarvoa omaavat tuotteet. Koneellinen lajittelu pystyy puolestaan paremmin vastaamaan tekstiilikuitujakeiden koostumusvaatimukseen, mikä on tietyissä kierrätysmenetelmissä ensiarvoisen tärkeää. Koneellista lajittelua käyttöön ottaessa on

huomioitava laitteiston kapasiteettitarve, mikä saattaa tilanteesta riippuen vaihdella huomattavasti. Mikäli lajittelu ja esikäsittely yhdistetään suureksi laitokseksi, on materiaalien virta suuri, jolloin tunnistuksen ja lajittelun kapasiteetin on oltava suuri. Toisaalta harvaan asutuilta alueilta ei välttämättä ole kustannustehokasta kuljettaa sekalaista poistotekstiiliä, vaan vasta korkeamman arvon omaavaa lajiteltua jaetta, jolle tiedetään olevan hyödyntäjiä. Alueellisen lajittelupisteen kapasiteetti olisi huomattavasti pienempi pohjoisessa kuin eteläisessä Suomessa. Kierrätykseen soveltuvaa tekstiilijätettä kertyy myös uudelleenkäyttöön keskittyneiden toimijoiden lajittelusta. Näissä tapauksissa ehkä on tarve myös pienelle, käsikäyttöiselle tunnistuslaitteelle.

Koneellisen tunnistuksen ja lajittelun laitteistojen kehitys on vielä alkuvaiheessa. Maailmalta löytyy laitteistoja, kuten IR-perusteinen FIBERSORT¹, ja IR-teknologia on käytössä myös LAMKin tekstiilien tunnistus- ja lajittelulaitteella. Myös Zen Roboticsin laitteistoilla Telaketju sekä aiemmassa Tekstiili 2.0 -hankkeessa tehdyt kokeet ovat osoittaneet suurta potentiaalia. Lajittelulle asetettavat laatuvaatimukset on kuitenkin ensin määriteltävä. Myös lajiteltujen ja esikäsiteltujen eli kuiduiksi revittyjen materiaalien ominaisuuksille on määritettävä tarkat erittelyt ja laatuvaatimukset.

Tässä raportissa kartoitetaan koneelliseen tekstiilien kuitujen tunnistukseen käytettävissä olevia teknologioita ja laitteistoja sekä selvitetään lyhyesti tekstiileissä olevien kemikaalien tunnistamisen mahdollisuuksia.

¹ <http://www.valvan.com/products/equipment-for-used-clothing-wipers/sorting-equipment/fibersort/>

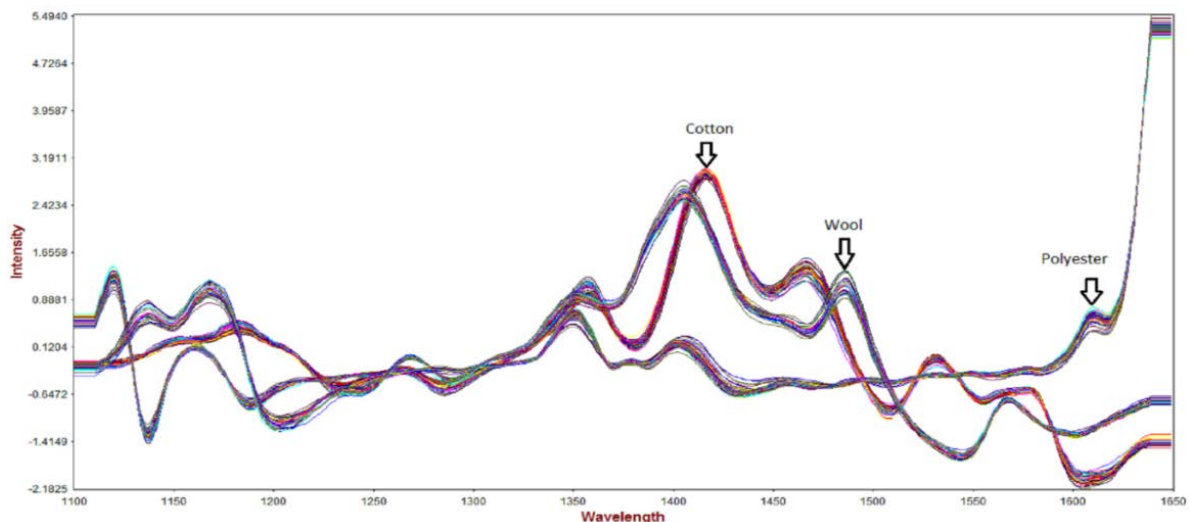
2. Tekstiilimateriaalien tunnistusteknologiat

Tekstiilien kuitusisällön määrälliseen analysointiin on liuotukseen perustuvia kemiallisia menetelmiä, joista useat on standardoitu². Esimerkiksi luonnonkuidut pystytään tunnistamaan niiden morfologian perusteella valomikroskoopilla melko helposti. Materiaaleja pystytään tunnistamaan myös esimerkiksi liuotuksen, uuton tai pyrolyysin jälkeen neste- tai kaasukromatografialla sekä alkuaineanalyyysillä pyyhkäisyelektronimikroskooppiin yhdistetyllä röntgenanalysaattorilla (SEM-EDS). Menetelmät ovat tarkkoja, mutta hitaita ja vaativat näytteen valmistuksen, minkä johdosta ne eivät sovellu materiaalien koneelliseen lajitteluun. Koneelliseen tunnistukseen soveltuvan sensorin on kyettävä mittaamaan näyte nopeasti, ilman näytteen valmistusta tai edes kosketusta näytteeseen. Sensorin on myös oltava riittävän vakaa ja toimintavarma myös prosessiolosuhteissa. Usein tällaiset sensorit ovat spektroskopiaan perustuvia ns. sekundaarisia analyysilaitteita, jotka tarvitsevat luotettavan vertailukirjaston, jotta tulos pystytään tulkitsemaan. Tässä luvussa tarkastellaan sellaisia tunnistusteknologioita, jotka soveltuisivat automatisoituun koneelliseen tekstiilijätteen tunnistukseen ja materiaaliin perustuvaan lajitteluun.

2.1 Infrapunaspektroskopiaan perustuvat menetelmät

2.1.1 NIR

NIR (near infrared) on infrapunaspektroskooppinen analyysimenetelmä, joka tunnistaa orgaanisia yhdisteitä IR-absorption perusteella. Koko IR-spektri kattaa elektromagneettisen spektrin aallonpituudet välillä 780-40000 nm, jossa NIR-alue sijaitsee näkyvän valon alueen vieressä, noin 780-2500 nm. Atomisidokset värähtelevät IR-alueen aallonpituuksien kanssa samassa vaiheessa, jolloin tiettyä sidosenergiaa vastaava aallonpituuskaista absorboituu materiaaliin. Näitä eri aallonpituusalueilla näkyviä absorptioita mittaamalla voidaan tunnistaa materiaali sen molekyyliarakenteen perusteella. (Jaarinen & Niiranen, 2005). Kuvassa 1 on esitetty puuvillan, villan ja polyesterin NIR-spektrit 1100-1650 nm alueella.



Kuva 1 Puuvillan, villan ja polyesterin NIR-spektrit. Spektrit on käsitelty kemometrisesti

NIR-teknologia tarjoaa nopean ja ainetta tuhoamattoman analyysimenetelmän. Se on käytössä muun muassa laaduntarkkailumetodina lääke- ja elintarviketeollisuudessa sekä esimerkiksi tulliviranomaisilla huumausaineiden havainnoinnissa. (Pasquini, 2003) Tekstiilimateriaalit koostuvat valtaosin samoista orgaanisten yhdisteiden sidoksista, jotka absorboivat NIR-alueella. NIR-teknologiaa voidaan siten soveltaa myös tekstiilimateriaalien tunnistukseen. Tekniikkaa voidaan hyödyntää automatisoiduissa on-line analyysimenetelmissä, sillä NIR ei vaadi näytteiden valmistelua tai kontaktia mitattavaan näytteeseen. (Workman, 2014)

² SFS-EN ISO 1833-1 Textiles. Quantitative chemical analysis. Part 1: General principles of testing; SFS-EN ISO 1833-2 Textiles. Quantitative chemical analysis. Part 2: Ternary fibre mixtures jne.

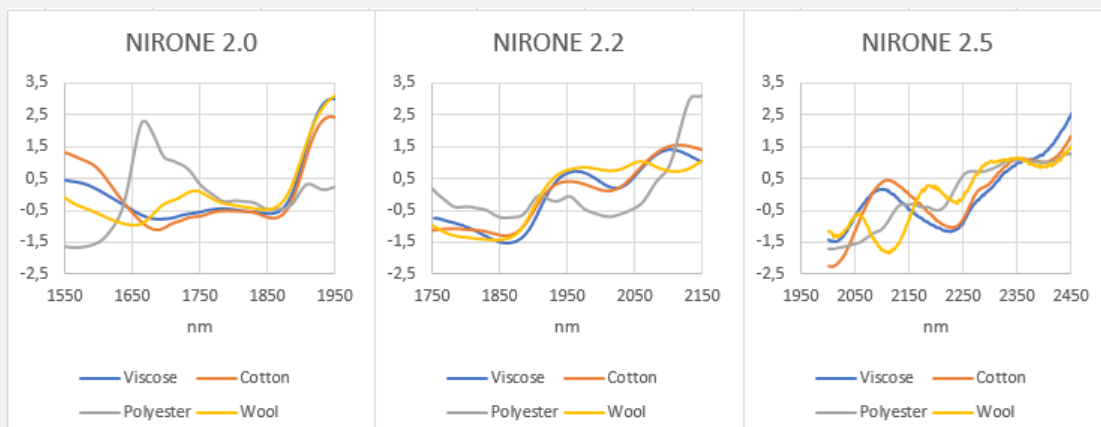
Teollisissa NIR-sovelluksissa seurataan usein tiettyä ominaisuutta jatkuvasta prosessivirrasta, kuten kosteuden muutoksia viljassa. Tekstiilimateriaalien heterogeenisen luonteen vuoksi lajitteluprosessissa tulee huomioida kunkin kuitulajin luontaisen vaihtelun sekä kangasrakenteiden vaikutukset mitattavaan spektriin. NIR-spektrien ominaispiirteisiin kuuluvat laveat ja limittyvät absorptioalueet sekä verrattain alhainen absorptiointensiteetti (Workman, 2014). Tästä syystä menetelmä soveltuu huonosti yksittäisten sidosten ja funktionaalisten ryhmien havainnointiin. Sen sijaan NIR-spektrien muodontunnistuksella voidaan rakentaa tunnistuskirjasto sekundaarista kvalitatiivista analyysia varten. Tunnetuista ja validoiduista materiaalinäytteistä koostettu tunnistusluokka toimii verrokkina tuntemattomien näytteiden analyysissä.

Spektrintunnistuksen luotettavuuden takaamiseksi tulee hyödyntää raakaspektrien kemometristä esikäsittelyä. Esimerkiksi näytteen tiheydestä riippuvat suhteelliset absorptiotasot tulee tasata ja spektrien merkittäviä piirteitä korostaa spektridatan derivoinnilla. (Rinnan ym., 2009) Huolellisella spektrien matemaattisella esikäsittelyllä eliminoidaan satunnaisia, mittausolosuhteista aiheutuvia muuttujia ja varmistetaan tunnistustulosten luotettavuudesta. Spektrien muodontunnistus voidaan suorittaa korrelaatioanalyysillä, pääkomponenttianalyysillä tai absorptiotasojen suhteellisten hajontatoleranssien määrittämisellä.

Tunnistuskoe NIR-spektrin pitkällä aallonpituusalueilla

Lähi-infrapuna-alue on laaja (780-2500 nm) ja yleensä NIR-detektorin spektrivaste rajoittuu vain osalle tästä aallonpituusalueesta. Esimerkiksi lajittelupiloteissa, joita esitellään tarkemmin tämän raportin luvussa 3, aallonpituusalue on 1100-1650 nm. Telaketju-projektissa testattiin eri tekstiilimateriaalien tunnistuksessa NIRONE-sensoreita (Spectral Engines³), joiden anturit toimivat NIR-spektrien pitkien aallonpituuksien alueella: 1550-1950 nm (NIRONE 2.0), 1750-2150 nm (NIRONE 2.2) ja 2000-2450 nm (NIRONE 2.5). NIRONE-sensorit ovat pieniä, lähes taskukokoisia, ja soveltuvat siten kannettaviksi antureiksi, joita voidaan käyttää myös kenttätyössä.

Tutkittavat kangasnäytteet olivat puuvillaa, viskoosia, villaa ja polyesteriä. Puuvillalla, villalla ja polyesterillä oli toistaan erottuvat spektrit kaikilla kolmella aallonpituusalueella, kuten kuvasta 2 nähdään. Polyesterin kaikkein tunnusomaisin piikki oli 1650-1750 nm aallonpituusalueella, kun villan tunnusomaiset piikit olivat välillä 2050-2250 nm. Viskoosin ja puuvillan erottaminen toisistaan oli hankalampaa, koska niiden kemiallinen rakenne on hyvin lähellä toisiaan. Parhaiten nämä kaksi materiaalia pystytään erottamaan aallonpituusalueella 1900-2150 nm. Kaikilla tekstiilimateriaaleilla oli huomattavia eroja spektrialueilla 2050-2150 nm ja 2200-2300 nm.



Kuva 2 Puuvillan, polyesterin, villan ja viskoosin spektrit mitattuna kolmella NIRONE-anturilla, kolmella eri aallonpituusalueella

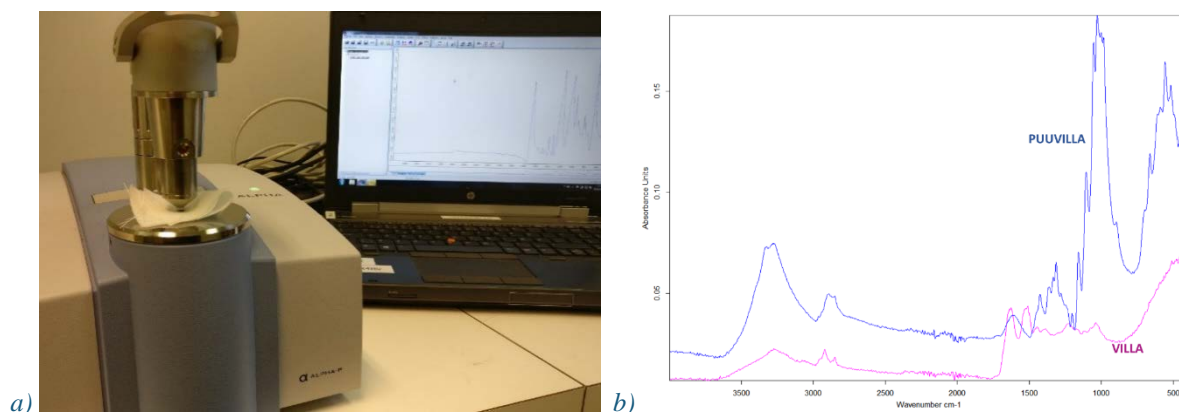
Tehdyn koesarjan perusteella voidaan päätellä, että NIRONE-anturit soveltuvat eri tekstiilimateriaalien tunnistamiseen. Haasteena on tunnistuskirjaston luominen ja tunnistustoleranssien määrittäminen, jos sensoreita halutaan käyttää automatisoidussa tekstiilien tunnistuksessa.

³ <https://www.spectralengines.com/>

2.1.2 FTIR

FTIR (Fourier Transform Infra Red) on infrapunaspektroskooppinen analyysimenetelmä samoin kuin aiemmin esitelty NIR. FTIR:n käyttämä aallonpituusalue sijoittuu elektromagneettisessa spektrissä keski-infrapuna-alueelle (2500-25000 nm) eli NIR-alueen viereen. Orgaanisten yhdisteiden sidokset värähtelevät juuri keski-infrapuna-alueella, ja siten FTIR soveltuu yksittäisten sidosten ja funktionaalisten ryhmien havainnointiin ja tunnistamiseen. FTIR-tekniikalla on siten myös mahdollista tunnistaa erilaiset tekstiilimateriaalit.

FTIR-laitteet ovat niin kutsuttuja uuden sukupolven IR-analysointilaitteita. Nykyään IR-mittaukset suoritetaan pääasiassa vaimennetulla kokonaisheijastustekniikalla (ATR, Attenuated Total Reflection), jonka avulla näytteet voidaan tutkia suoraan kiinteässä tai nestemäisessä tilassa ilman näytteen valmistusta. Tekstiili- tai muun näytteen on oltava kontaktissa ATR-kiteeseen. Infrapuna-avalon säde heijastetaan ATR-kiteen läpi näytteeseen ja takaisin heijastuvat säteet kootaan detektoriin. Detektoriin palaavista säteistä syntyvä interferenssikuvio muutetaan Fourier-muunnoksen (Fourier Transformation) avulla helposti luettavaksi IR-spektriin. Laitteistot ovat tehokkaita ja nopeita, mutta vaativat kontaktin näytteeseen. Tekstiilikuitujen tunnistamiseen tarvitaan luotettavilla referenssinäytteillä luotu spektrikirjasto. Kirjaston voi joko hankkia FTIR-analysointilaitteelta tai luoda itse. Kuvassa 3 on Lahden ammattikorkeakoulussa oleva FTIR-analysointilaitteisto sekä puuvillan ja villan FTIR-spektrit.



Kuva 3 a) Lahden ammattikorkeakoulussa oleva FTIR-analysointilaitteisto ja b) puuvillan ja villan FTIR-spektrit

Telaketju-projektissa testattiin FTIR-spektrometrin (Nicolet iS5, Hosmed⁴) soveltuvuutta tekstiilien tunnistamiseen käsinlajittelussa. Testattu laite oli keski-IR-alueella toimiva, pöytämallinen ja noin 10 kg:n painoinen laboratoriolaitte. Analysointilaitteella saatiin tekstiileistä helposti luettavia spektrejä, joskin luonnonmateriaalien analyysikirjastossa oli puutteita.

2.2 Muut spektroskooppiset menetelmät

2.2.1 Raman

Raman-spektroskopia poikkeaa muista IR-tutkimuksista sillä, että se perustuu absorptioon tai emission sijasta valonsirontaan. Siinä näkyvä tai UV-laservalo kohdistetaan molekyyliin ja mitataan siroannutta valoa, Raman-sirontaa. Jokaisella molekyylillä on oma yksilöllinen spektrinsä.

Raman-aktiivisuuteen vaikuttaa molekyylin polaarisuus, jolloin voimakkaasti polarisoituneet molekyylit, kuten alkaanit, aiheuttavat myös voimakkaan Raman-spektrin. Raman-mittauksia voi häiritä muun muassa lasersäteiden absorptio näyttematriisiin, näytteen tai siinä olevien epäpuhtauksien

⁴ <https://hosmed.fi/tuotteet/materiaalitutkimus/ftir/>

fluoresenssi tai näytteen terminen hajoaminen. Sen sijaan veden läsnäolo ei häiritse Raman-mittauksia. Ramania voidaan käyttää sekä kaasuille, nesteille että kiinteille aineille.

Raman-spektroskopiaa käytetään materiaalien tunnistamiseen, farmaseuttisten ja biologisten materiaalien analysointiin, prosessien kontrollointiin sekä rikostekniseen tutkimukseen. Analysaattorilla voidaan analysoida muun muassa nesteitä ja jauheita muovipussin läpi. Jopa jauheseosten komponenttien analysointi on mahdollista. Raman-sironnan ongelmana on sironnan heikko intensiteetti, jota on kuitenkin pystytty vahvistamaan laserteknologian kehittyessä. Raman-detektoreja on saatavana myös kannettavina laitteina, joilla voidaan mitata koko spektri nopeasti.

Telaketju-projektissa testattiin käsiikäyttöisen Raman-spektrometrin (Mira DS⁵) soveltuvuutta tekstiilien tunnistamiseen käsilajittelun yhteydessä. Tehdyn testin perusteella todettiin kuitenkin, ettei laite soveltunut tekstiilien tunnistamiseen. Tekstiilien väri- ja viimeistelyaineet häiritsevät sirontaa ja aiheuttavat helposti tekstiilinäytteen palamisen.

2.2.2 Hyperspektrikuvantaminen

RESYNTEX-projektissa⁶, joka tähtää tekstiilien kemialliseen kierrätykseen, on tutkittu hyperspektrikuvantamisen soveltuvuutta tekstiilikuitujen lajitteluun (Blanch-Perez-del-Notario & Lambrechts, 2016). Käytetty aallonpituusalue oli 450-950 nm, ja evaluoitu *Imec line-scan* -sensori soveltuisi teolliseen käyttöön sen nopeuden ja kustannustehokkuuden ansiosta. Tutkimuksessa testatulla VIS-NIR -alueella värit aiheuttivat yleensä ongelmia häiriten tekstiilikuitujen identifiointia tunnistusluokkien sisällä. Värien aiheuttama vaikutus pyrittiin ratkaisemaan käyttämällä hierarkkista luokittelua, jossa väriluokitusta seuraa tekstiilimateriaalien luokittelu värikategorian mukaisesti. Yksi tekstiilimateriaaliluokka niin sanotusti sidottiin yhteen värikategoriaan. Väriluokitus tehtiin L,a,b -parametrien mukaisesti, ja tekstiilimateriaalien mittausten luokittelussa käytetään hahmontunnistusohjelmistoja. Tutkimus osoitti, että VIS-NIR -aallonpituusalueen hyperspektrikuvantamista voidaan käyttää tekstiilikuitujen tunnistamiseen. Käytettyjen tekstiilinäytteiden määrä ja väri olivat kuitenkin rajoitettuja; tässä vaiheessa mukana olivat kuusi puhdasta tekstiilikuitua ja kolme sekoitekuitua, sekä väreistä musta, punainen, vaaleanharmaa/beige ja sininen. Lopputulemana todetaan, että tarvitaan laajempi tekstiilinäytemateriaalimäärä, jotta luotettava tekstiilitunnistus kaikille tekstiilikuitu- ja kuitusekoitemateriaaleille on mahdollista. (Blanch-Perez-del-Notario & Lambrechts, 2016)

2.3 Tekoäly

Digitaalisuuden myötä tekoälyn hyödyntäminen on mahdollista myös tekstiilien tunnistuksessa. Tekoäly on laaja yläkäsite, jonka alle kuuluvat kaikki koneiden älykkäät toiminnot. Tekoällylle ei ole olemassa yksiselitteistä määritelmää, mutta yleisesti ottaen sen sanotaan tarkoittavan konetta ja/tai ohjelmaa, joka pyrkii matkimaan ihmisen käyttäytymistä. Tekoällylle on tyypillistä autonomia ja adaptiivisuus. Toisin kuin ehkä yleisesti ajatellaan, matemaattisten ongelmien ratkaisu on tekoällylle helppoa. Sen sijaan esimerkiksi robottien tarttuvien opettaminen on vaikeaa, sillä matemaattisen oppimisen lisäksi robotin täytyy oppia inhimillisiä ja kognitiivisia taitoja.

Tekstiilien tunnistuksessa voidaan hyödyntää konenäköä spektroskooppisten menetelmien lisänä. Tunnistuslaitteiston muoto- ja värikameroille voidaan opettaa esimerkiksi farkkujen tai T-paidan muoto. Tarpeeksi suuren kappalemäärän jälkeen voidaan olettaa, että laite tunnistaa kyseiset tekstiilikappaleen poistotekstiilivirrasta. Oletusarvojen (esim. se millainen on T-paidan muoto) määrittäminen ei ole yksiselitteistä, ja siihen vaikuttaa muun muassa se, millaiseen jatkoprosessiin tunnistettu tekstiili on menossa. Tunnistusprosessiin voidaan yhdistää myös muita sensoreita.

Tekoälyn avulla poistotekstiilivirrasta voidaan analysoida ja optimoida erilaisia muuttujia ja poikkeamia. Esimerkiksi, jos joltakin keräysalueelta tiedetään historian valossa tulevan tietynlaista

⁵ www.metrohm.com

⁶ www.resyntex.eu/

tekstiiliä sisältävää poistotekstiilivirtaa, voidaan tunnistusta tehostaa ja nopeuttaa. Varaston saldojen hallinta ja ennakointi tekstiilien uusiokäyttäjien tarpeisiin pitäisi olla jatkossa helpompaa.

2.3.1 Konenäkö

Tämän päivän konenäkölaitteistoilla voidaan tunnistaa jopa ihmisen tunnetiloja: konenäkö tarkkailee ihmisen mikroilmeitä ja päättelee niistä tunnetilan. Jopa parisuhdeongelmiin liittyviä tunnetiloja voidaan tunnistaa. Myös sydämen syke voidaan mitata värikuvaa analysoimalla ilman fyysistä kontaktia. (Li, 2017). Suurin osa konenäkölaitteista myydään kuitenkin teollisiin sovelluksiin: laadunvarmennus, viivakoodien luku, tuotteiden tunnistus ja logistiset ratkaisut. Kasvava alue konenäkösovelluksissa on kiertotalous (esimerkiksi jätteiden lajittelu ja kierrätys).

Konenäkölaitteiston pääosat ovat optiikka, kamera, kuvan kaappauskortti, kuvan käsittelyalgoritmit ja valaistus. Optiikalla määritetään kuva-ala. Kamera muodostaa kuvan, joka siirretään kuvankaappauskortille. Kuvan käsittelyalgoritmit etsivät kuvasta tutkittavat ja tunnistettavat piirteet. Valaistuksella vakioidaan kuvaolosuhteet ja vahvistetaan haluttuja piirteitä. Kevyemmistä tunnistustehtävistä huolehtivat kompaktit konenäkölaitteet, joihin on integroitu kaikki komponentit valaistus mukaan lukien. Raskaampaan kuvankäsittelyyn ja algoritmien kehittelyyn tarvitaan PC-pohjainen järjestelmä.

Konenäkö ei ole välttämättä suurelle yleisölle kovin tuttu käsite, vaikka moni onkin tietämättään käyttänyt konenäköä hyödyntäviä laitteita. Kännykkäkameroiden kasvojen tunnistus hyödyntää konenäköä. Toinen arkipäivän sovellus on pullonpalautusautomaatti, joissa konenäkö tunnistaa pullojen muodot ja lukee viivakoodit. Teollisuuskäytössä konenäöllä tarkoitetaan yksinkertaisimmillaan älykästä anturia, joka koostuu kamerasta, valaistuksesta, tietokoneesta ja ohjelmistosta. Konenäkö on järjestelmä, joka katsoo ja tulkitsee näkemäänsä. Tyypillisessä prosessissa kamera ottaa valaistusta kohteesta kuvan, kuva siirtyy tietokoneelle ja lopuksi ohjelmiston avulla siitä analysoidaan tarvittava tieto. Kerätty tieto voi liittyä kuvatun objektin laadun, asennon, mittojen ja muiden fyysisten ominaisuuksien tarkasteluun. Konenäöllä voidaan esimerkiksi selvittää, ovatko tuotantolinjalta valmistuvissa kappaleissa kaikki reiät oikeilla paikoilla tai onko kappaleiden pinnanlaatu riittävä. Konenäöltä saatavan tiedon perusteella valmistusjärjestelmää ohjataan tekemään toimenpiteitä, kuten kappaleiden lajittelua (Hirvelä, 2013).

Konenäöllä on useita teollisuussovelluksia ja se onkin vakiinnuttanut asemansa yhtenä teollisuuden anturiratkaisuna. Viime vuosien aikana konenäön hyödyntäminen on yleistynyt monilla aloilla tekniikan kehityksen ja alentuneen hintatason myötä. Markkinoilla olevien laitteistojen ja ohjelmistojen ominaisuudet ovat lisääntyneet sekä tarjonta laajentunut. Yleistymiseen on vaikuttanut myös konenäön ylivoimaisuus rutiininomaisissa ja tarkkuutta vaativissa tehtävissä, kuten laadunvalvonnassa. Nykyiset konenäköjärjestelmät kykenevät myös erittäin suuriin nopeuksiin, jolloin kuvan ottaminen ja analysointi voivat tapahtua lähes reaaliaikaisesti. Tuotantolinjaa ei tarvitse hidastaa konenäköä varten. Teollisuusrobotin parina konenäkö voi toimia robotin silmänä, jolloin robotti osaa esimerkiksi poimia satunnaisessa järjestyksessä olevia kappaleita ja asettaa ne koneistettavaksi (Hirvelä, 2013).

Konenäön soveltaminen on helpottunut viime vuosien aikana merkittävästi ohjelmistojen kehityksen myötä. Perustason konenäköjärjestelmän käyttäjän ei välttämättä tarvitse osata ohjelmointia. Vaativammissa sovelluksissa käyttäjän on yleensä ymmärrettävä ohjelmointia ja kuvankäsittelyn matemaattista taustaa. Sovelluksien rakentaminen helpottuu tulevaisuudessa entisestään, sillä jo nyt konenäköjärjestelmät ovat oppivia ja niitä voi opettaa esimerkkikuvilla. Konenäkö on vakiinnuttanut paikkansa teollisuuden automaatiojärjestelmissä ja sen asema ja merkitys tulevat vahvistumaan jatkossa (Hirvelä, 2013).

2.3.2 2D- ja 3D-hahmontunnistus

Konenäkölaitteet voidaan jaotella myös tunnistustehtävien mukaisesti. Vision Sensor -tyyppiset laitteet soveltuvat lähinnä tuotteen läsnäolon ja peruspiirteiden tunnistukseen. 2D Vision Systems -laitteet ovat 'aitoja' konenäkölaitteita, joilla voidaan tunnistaa tuotteen läsnäolon lisäksi piirteitä monipuolisesti. Samoin paikkatiedon tuottaminen esimerkiksi roboteille sekä koodien ja merkkien luku onnistuu näillä

laitteilla. 3D-Laser Profilers -laitteilla voidaan tuottaa yhdellä tai monella laserilla tuotteesta 3D-malli. Taulukkoon 1 on koottu tunnistustehtävät, jotka edellä mainitut laitteet suorittavat.

2D-konenäkölaitteilla piirteiden tunnistus perustuu yleensä laitevalmistajan kehittämiin algoritmeihin (muoto, vertailukuva, reuna, väri, pikselimäärä, paikka). Laite etsii kuva-alueelta halutun piirteen ja vertaa sitä referenssiin (esimerkiksi kuva tietokannassa). Jos piirre vastaa riittävällä tarkkuudella (korrelaatio) referenssiä, tuote hyväksytään.

Taulukko 1 Konenäkölaitteet ja tunnistustehtävät

Konenäkölaite	Vision Sensors	2D Vision Systems	3D Laser Profilers
Tuotteen tunnistus (läsnäolo)	x	x	x
Tarkistus (piirteet)	x	x	x
Kohdistus, paikannus		x	x
Merkkien tunnistus (OCR)		x	x
Koodien luku (viiva- ja QR-koodit)		x	
Mittaus, paikoitus		x	x

3D-skannerin pääkomponentit ovat kamera ja säteilylähde. Näiden lisäksi tarvitaan useimmissa tapauksissa tietokone ja ohjelmisto skannauksesta saatavan datan käsittelyyn. Käytettävästä laitteistosta ja tarvittavasta datasta riippuen 3D-skannereista saatava data on joko pelkkiä koordinaattipisteitä, etäisyysmittoja tai pistepilviä mitattavasta kohteesta. Yleisesti 3D-skannerit jaetaan koskettaviin (contact) ja ei-koskettaviin (non-contact), ja ei-koskettavat skannerit jaetaan vielä aktiivisiin ja passiivisiin. (Santaluoto, 2012)

Passiiviset skannerit eivät itsessään lähetä valoa tai muuta säteilyä vaan havaitsevat jonkin ympäröivän säteilyn. Useimmat passiiviset skannerit hyödyntävät näkyvää valoa. Passiiviset skannerit voivat hyödyntää myös esimerkiksi infrapunasäteilyä. Laitteisto on skannereista kaikkein yksinkertaisin ja siksi myös halvin. Yksinkertaisimmillaan ainut tarvittava väline on digitaalikamera. Toisaalta passiivisen skannerin datan käsittely vaatii paljon aikaa (Santaluoto, 2012).

Aktiiviset skannerit poikkeavat passiivisista lähettämällä itse jotakin säteilyä. Yleisimmät aktiivisten skannereiden lähettämät säteilyt ovat valo (laser), ultraääni ja röntgen. 3D-laserskannerin toiminta perustuu joko valon kulkunopeuteen, vaihe-eroon tai kolmiomittaukseen. Teollisuuskäytössä erilaisiin tekniikkoihin perustuvat aktiiviset skannerit ovat yleisiä, ja niille on useita erilaisia käyttösovelluksia (Santaluoto, 2012).

Valon kulkunopeuteen perustuva skanneri mittaa kappaleen yhden pisteen etäisyyden kamerasta kerrallaan, kuitenkin tuhansia pisteitä sekunnissa. Tyypillinen valon nopeuteen perustuva 3D-laserskanneri on maastomittauksissa käytettävä laserkeilain. Valon kulkunopeuteen ja vaihe-eroon perustuvia laitteita kutsutaan usein keilaimiksi (Santaluoto, 2012).

Kolmiomittaukseen perustuva 3D-laserskanneri lähettää skannattavan kappaleen pintaan laserpisteen tai -viivan, jonka kamera havaitsee. Riippuen kohteen etäisyydestä skanneriin takaisin heijastuva laserpiste tai -viiva osuu kameran näkökentän eri kohtiin. Menetelmää kutsutaan kolmiomittaukseksi, koska kappaleen pintaan osuva laserpiste, kamera ja laserlähde muodostavat kolmion, jonka kyljistä tunnetaan kameran ja laserlähteen väli. Myös laserlähteen kulma tiedetään. Kamerakulma määritetään sen mukaan, missä kohdassa kameran näkökenttää laserpiste sijaitsee. Edellä mainituilla kolmella asialla saadaan tarvittavat tiedot kolmion täydelliseen koon ja muodon määrittämiseen. Kolmiomittaukseen perustuvat 3D-laserskannerit lähettävät pisteen sijaan useimmiten laserviivan, jolla skannattavan kappaleen pintaa 'maalataan'. Tämä on nopea tapa hankkia skannattavasta kohteesta tarvittava data. Kolmiomittaukseen perustuvat 3D-laserskannerit ovat yleisiä, monipuolisia ja käytössä teollisuuden monissa eri sovelluksissa ja käyttökohteissa. Mobiililla kolmiomittaukseen perustuvalla laitteistolla voidaan skannata lähes mitä tahansa. (Santaluoto, 2012)

2.4 Erillisiin tunnisteisiin perustuvat tunnistusmenetelmät

Tuotteisiin voidaan kiinnittää erillinen tunniste kuten viivakoodi, RFID-tunniste tai QR-koodi, jonka tietosisältö käy ilmi luettaessa. Erillisiin tunnisteisiin perustuvassa tunnistusjärjestelmässä on kaksi pääosaa: tietosisältönä toimiva tunniste sekä lukija, joka pystyy lukemaan tunnisteeseen tietosisällön. Kuten muissakin tunnistusmenetelmissä tavallisesti tässäkin menetelmässä lukijan lukema tieto siirtyy taustajärjestelmiin, joissa tunnisteiden tiedot käsitellään.

2.4.1 RFID

RFID (Radio Frequency Identification) on yleisnimitys radiotaajuuksilla toimiville tekniikoille, joita käytetään tuotteiden ja asioiden havainnointiin, tunnistamiseen ja yksilöintiin. Teknologian toiminta perustuu tiedon tallentamiseen RFID-tunnisteeseen ja sen langattomaan lukemiseen RFID-lukijalla radioaaltojen avulla. (RFIDLab Finland, 2018)

RFID-tunniste tai saattomuisti on pieni laite, joka voidaan sisällyttää tuotteeseen valmistusvaiheessa tai liimata siihen jälkikäteen tarralla. Tekstiileissä RFID-tunniste on tyypillisesti sisällytetty osaksi pesuohjelappua. RFID-tunnisteet sisältävät antennin voidakseen lähettää ja vastaanottaa radiotaajuisia kyselyitä RFID-lähetin-vastaanottimelta. RFID-tunnisteiden etuna on, että luenta ei vaadi visuaalista yhteyttä tunnisteeseen ja lukijan välillä. Toinen etu on, että lukija pystyy lukemaan suuren määrän tunnisteita samanaikaisesti. Näin ollen RFID-teknologia mahdollistaa esimerkiksi suljetun pahlavälikappaleen sisällä olevien lukuisten tunnisteiden yhtäaikaista luennan. (Wylde, 2006)

Muun muassa käytetyistä radiotaajuuksista riippuen RFID-tunnisteiden lukuetaisyys on noin 10 mm:stä 5-10 metriin. Pidemmän lukuetaisyyden saavuttamiseksi voidaan myös valmistaa pariston sisältäviä RFID-tunnisteita eli ns. aktiivitunnisteita, mutta tekstiilien tunnistamisen yhteydessä tällaisen tunnisteiden käyttö ei ole todennäköisesti järkevää.

RFID-tunnisteiden tietoja on mahdollista muuttaa lukijan avulla. Yleisempi käyttötapana on kuitenkin se, että RFID-tunniste sisältää yksilöllisen numerosarjan ja taustajärjestelmiin päivitetään kyseiseen numerosarjaan liittyvän tunnisteiden tietoja. Näin toimimalla tunnisteeseen liittyviä tietoja voidaan vaihtaa ilman luenta. Tälle on kuitenkin edellytyksenä se, että kaikki tunnisteita lukevat lukijat ovat jollakin tavalla yhteydessä samaan taustajärjestelmään. (RFIDLab Finland, 2018). Kuluttajatuotteista vaatealalla on ollut kaikkein innokkain RFID-teknologian käyttöönottoon. Markkina-analyyti IDTechEx arvioi, että vuonna 2017 vaateala käytti lähes 8,7 miljardia RFID tunnistetta. Tämä tarkoittaa, että vuonna 2017 lähes 20 % myytävistä uusista vaatteista sisälsi yksilöllisen RFID-tunnisteiden. (IDTechEx, 2017)

Vaatealalla RFID-teknologiaa käytetään muun muassa toimitusketjun tehostamiseen ja toimitusten seurantaan, myymälän prosessien (esim. vastaanotto, inventaario, tuotteen etsiminen) tehostamiseen sekä varkauksien ja tuoteväärennösten estoon. Vaatealan innokkuuteen yksilötason RFID-teknologian hyödyntäjänä perustuu ennen kaikkea seuraaviin syihin: 1) Toisin kuin useimpien muiden kuluttajatuotteiden myynnissä vaatealalla monella brändillä on omat jakeluketjut brändimyymlöineen. Tällöin kattavan toimitusketjun laajuisen RFID-seurannan käyttöönotto on huomattavasti helpompaa kuin sellaisissa kuluttajatuotemyymälöissä, joissa myydään suuria määriä eri toimittajien tuotteita. 2) Vaatealalla tuotteet ovat monesti suhteellisen pienikokoisia ja arvokkaita. 3) Vaatealalla samallekin tuotteelle on paljon eri nimikkeitä (väri, malli, koko), joita on vaikea nopeasti erottaa toisistaan silmäämällä, mutta joista asiakkaalle käy usein vain tietty nimike. (Hinkka ym., 2015).

Vaikka uusissa vaatteissa on yhä useammin RFID-tunniste, nykymuodossa niiden käyttömahdollisuudet poistotekstiilin lajittelussa ovat erittäin rajalliset. Tavallisesti RFID-tunniste on kiinnitetty joko vaateen riippulappuun tai pesuohjelappuun, eli paikkaan, josta tunniste saadaan poistettua haluttaessa helposti. Lisäksi, vaikka kuluttaja olisi jättänyt tunnisteiden vaatteeseen, nykyisin alalla käytettävät RFID-tunnisteet ovat sellaisia, että ne tuhoutuvat muutamassa pesussa. Vaikka vaateala sinänsä voisi hyötyä kestävämmistä tuotteista integroiduista RFID-tunnisteista, kuluttajien mahdollisen epäluulon vuoksi ala haluaa käyttää tunnisteita, jotka on mahdollista irrottaa helposti (Hinkka, 2012). Tälle on syynä.

Vuonna 2003 Benetton oli ensimmäisenä muotibrändinä ottamassa RFID-seurantaa käyttöön ja ehti jo tilata 15 miljoonaa RFID-tunnistetta. Kun kuluttajat alkoivat boikotoida Benettonin myymälöitä pelätessään suuryrityksen valvovan liikkumistaan, Benetton keskeytti pilotin. (Pilli-Sihvola ym., 2014)

2.4.2 Viivakoodit

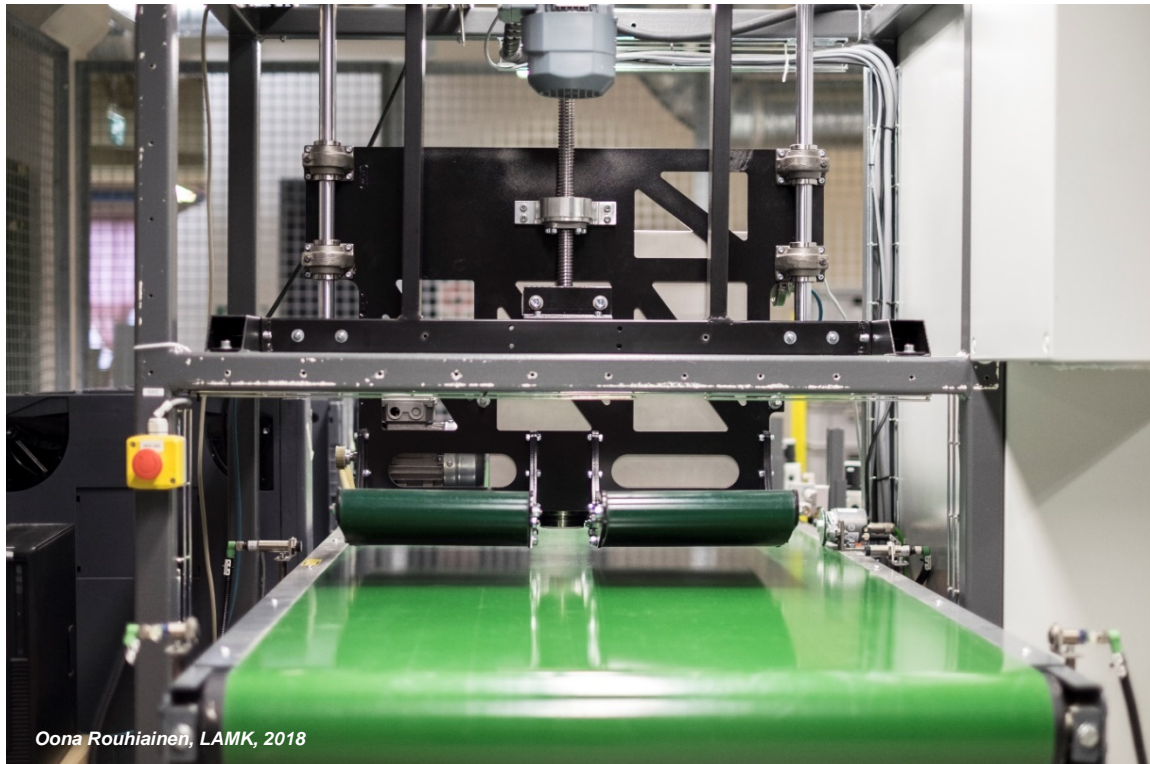
RFID-tunnisteet tarvitsevat mikrosirun ja antennin, mikä nostaa tunnisteen hintoja. Edullisemmin tunnisteen saa tehtyä painamalla alustalle joko perinteisen 2D-viivakoodin tai 3D-viivakoodin kuten QR-koodin. Näiden tunnisteen käyttö tosin edellyttää visuaalisen yhteyden lukijan ja tunnisteen välillä, ja usein tunnisteen pitää olla vielä sopivassa kulmassa lukijaan nähden. RFID-tunnisteeseen verrattuna myös lika, pöly ja kuluminen aiheuttavat huomattavasti helpommin lukuongelmia etenkin hyvin tarkkaa lukutapahtumaa edellyttävissä 3D-viivakoodissa. 2D-viivakoodissa puolestaan on ongelmana se, että mikäli tunnistesta ei halua tehdä kovin pitkää, tallennettavalle tietosisällölle jää hyvin vähän tilaa.

Aachenin yliopistossa on kehitetty ultraviolettivalossa aktivoituvia merkkejä (RWTH Aachen, 2019). UV-markkeri pystytään heidän tutkimuksessaan lisäämään tekstiilimateriaaliin pinnoittamalla, mikä mahdollistaa esimerkiksi vain UV-valossa näkyvät viivakoodit. Heidän tutkimuksessaan on myös pystytty lisäämään UV-markkeri synteettiseen tekokuituun ennen sulakehruuta, jolloin se saadaan integroitua kuidun sisään (Chen, 2018).

3. Automatisoidut tekstiilien lajittelulinjastot

3.1 REISKAtex® - LAMK

Lahden ammattikorkeakoulu on kehittänyt tekstiilien koneellista tunnistusta varten pilottikokoluokan lajittelulinjaston. REISKAtex® -laitteisto (kuvassa 4) sisältää infrapunaoptisen NIR-analysaattorin, hihnakuljettimen sekä paineilmapoikkeuttimia tekstiilien lajitteluksi materiaaliakohtaisiin koreihin. FOSS:n valmistama NIRS PRO –analysaattori toimii 1100-1650 nm aallonpituusalueella ja kykenee mittaamaan materiaalin spektrin ilman suoraa kontaktia tai näytteen esikäsittelyä. Datan hallinnassa ja tunnistusalgoritmien määrittämisessä käytetään Metrohm Vision™ -spektrinkäsittelyohjelmistoa.



Kuva 4 Lahden ammattikorkeakoulun kehittämä REISKAtex® lajittelulinjasto. Kuva Oona Rouhiainen, LAMK, 2018

Järjestelmä on opetettu tunnistamaan puuvilla-, polyesteri-, villa- ja viskoosimateriaalit heterogeenisestä poistotekstiilivirrasta näiden ominaisspektrien perusteella. Sekoitemateriaalien tunnistusluokat voidaan luoda järjestelmään, mikäli voidaan varmistua kunkin referenssinäytteen identtisestä koostumuksesta. Sekoitteiden kvantitatiivista määrittystä varten vaaditaan vähintään kymmenen näytteen sarja, jossa sekoitepitoisuuksien asteittainen muutos on niin ikään varmistettu primaarisilla laboratoriomenetelmillä. Materiaaliluokkien tallentamisessa on hyödynnetty sekä pre- että post-consumer -näytteitä, jotka on validoitu FTIR-menetelmällä vertaamalla spektrejä kaupalliseen tunnistuskirjastoon (Bruker Opus) sekä tunnettuihin standardikankaisiin ja raakakuitunäytteisiin.

Järjestelmän kehityksessä on havaittu, että tunnistustoleransseja säätämällä voidaan joko rajata tai sallia pieniä sekoitekuitumääriä (noin 5-15 %) riippuen kuitujen jatkoprosessoinnin vaatimuksista. Tekstiilimateriaalien heterogeenisen luonteen vuoksi absoluuttiseen puhtauteen pyrittäessä osa vain yhtä materiaalia olevista tekstiileistä hylätään muiden fysiologisten ominaisuuksien vuoksi. Paras saanto saadaan sallimalla 1-5 % sekoitekuitupitoisuuksia, jolloin 100 % monomateriaalitekstiilit saadaan tehokkaimmin talteen.

3.2 Fibersort - Valvan

Fibersort on hollantilaisen Circle Economy -yhteisön ja belgialaisen Valvan Baling Systemsin hanke, jossa on kehitetty samanniminen automatisoitu tekstiilien lajittelujärjestelmä⁷. Fibersort-linjasto lajittelee tekstiilit kuitulajien mukaan NIR-spektroskopian avulla. Järjestelmään tallennetut tekstiilispektrit toimivat verrokkeina tunnistettaville tekstiileille, jotka lajitellaan linjastolta materiaaliakohtaisiin koreihin spektrintunnistuksen perusteella.

Valvan Baling Systems:lla on 50 vuoden kokemus kuituteollisuuden materiaalinkäsittelyjärjestelmistä, ja se on kehittänyt puoliautomoitettuja lajittelulinjastoja käytetyille tekstiileille 20 vuoden ajan. Fibersort-linjasto on yrityksen ensimmäinen IR-optiseen tunnistukseen perustuva automaattinen lajittelulaitteisto. Se on myös ensimmäinen kaupallisesti tarjolla oleva tekstiilien teollisen mittakaavan lajittelulinjasto.

Fibersort-järjestelmä on opetettu tunnistamaan 14 eri materiaaliajettä, sisältäen puuvillan (CO), polyesterin (PES), polyamidin (PA), villan (WO), viskoosin (CV) ja akryylin (PAN), sekä näiden eri sekoitteita. Tunnistusluokat on opetettu mittaamalla kunkin materiaalin referenssispektrit pesulapputietojen mukaisesti. Pesulappujen perusteella laadittu tunnistuskirjasto ei kykene takaamaan 100 % luotettavuutta tunnistetuille materiaaleille, mutta suuren volyymin myötä lopullisten epäpuhtaus- ja sekoiteosuuksien määrän katsotaan pysyvän riittävän alhaisella tasolla. Pesulappumerkintöjen perusteella Valvan määrittää järjestelmän tunnistus- ja lajittelutarkkuudeksi materiaalista riippuen 82-96 %. Fibersortin suurimpana asiakkaana ja yhteistyökumppanina on belgialainen Procotex, joka avustaa hanketta muun muassa avaamalla ja sekoittamalla lajiteltuja tekstiilejä, joille tehdään laboratorioluokan kuituanalyysit lopullisen tunnistustarkkuuden määrittämiseksi. Fibersortin tunnistusluokkien kriteerejä tarkennetaan hankkeessa tehtävän laaturaportin perusteella.

Valvanin laskelmien mukaan linjasto kykenee lajittelemaan noin 1200 kg tekstiilijätettä tunnissa, ja se vaatii kaksi kokoaikaista operaattoria linjaston operoinnissa, tekstiilien syötössä ja materiaalin käsittelyssä. Fibersort vastaanottaa esilajiteltua tekstiilijätettä muun muassa Pelastusarmeijalta ja muilta lähialueilla toimivilta tekstiilikiertäysorganisaatioilta, joiden keräyksestä 25 % soveltuu tunnistuksen kautta materiaalin hyötykäyttöön.

Esilajiteltu tekstiilijäte:

- 50 % myyntikelpoiset uusiokäytettävät vaatteet (sisältää viennin kehittyviin maihin)
- 15 % keräykseen kuulumattomat materiaalit (esim. kengät tai likaiset tekstiilit)
- 10 % monikangasrakenteita sisältävät tekstiilit (ulkotakit yms.)
- 25 % monomateriaaliset tekstiilikappaleet

Kaikesta syötetystä tekstiilivirrasta järjestelmä kykenee tunnistamaan 40 % jatkojalostusta varten. Hylkyosuutta lisää muun muassa tunnistamattomat kuitulajit, pinnoitetut tekstiilit sekä kuljetuksen tai varastoinnin aikana kontaminoituneet tekstiilit. Valvan Baling Systems kehittää aktiivisesti linjaston syöttöautomaatiikkaa ja talteen saatavien tekstiililajien osuutta. Fibersort-järjestelmää voidaan vaivatta täydentää konenäkösensoreilla esimerkiksi värien mukaista lajittelua varten, sekä jatkaa hihnastoa mahdollistamaan useampia lajittelukohteita. Ensimmäinen versio Fibersort-laitteistosta on jo myyty Kiinaan. Valvanin edustajan mukaan projektimyynninä myytävän linjaston hinta asettuu noin 350 000 euroon sisältäen analysaattorin, tunnistusohjelmiston, spektrikirjaston, logiikkaohjelman sekä linjaston mekaaniset osat.

⁷ <http://www.valvan.com/products/equipment-for-used-clothing-wipers/sorting-equipment/fibersort/>

3.3 Muut pilotit

Ruotsalaisessa tekstiilien kierrätykseen liittyvässä tutkimusprojektissa, SipTex⁸, on ollut koekäytössä Tomra Sorting⁹ Autosort-automaattinen lajittelulinjasto tekstiilijätteen tunnistuksessa. Tomra valmistaa anturipohjaisia lajittelulinjastoja esimerkiksi muoveille ja paperille. Autosort-linjastoissa kuljetin kuljettaa tekstiilin NIR- ja VIS-spektriantureiden tunnistettavaksi. NIR-anturi tunnistaa materiaalin ja VIS-anturi havaitsee värin. Materiaalitunnistuksen jälkeen tunnistettu materiaali puhalletaan paineilmasuihkulla hyväksytyjen koriin, jos se hyväksytään haluttuun luokkaan. Tällä hetkellä linjasto tunnistaa yhden materiaalin kerrallaan, mutta hylkyyn menneet voidaan laittaa linjaston alkupäähän ja muuttaa haluttua luokkaa. Toisaalta linjastoon voitaisiin laittaa useampia tunnistuspisteitä, jolloin voitaisiin tunnistaa useampi luokka samalla kertaa.

Zen Robotics¹⁰ kehittää automatisoituja jätteenlajittelurobotteja ja lajittelulinjastoja. Linjastossa voi olla useita sensoreita ja jätetä voidaan lajitella muodon, värin tai materiaalin mukaan. Sensori skannaa jättevirtaa ja ohjelmisto analysoi datan sekä ohjaa teollista robottia noukkimaan halutut jakeet. Robottilinjastoja myydään esimerkiksi rakennus- ja pakkausjätteiden lajitteluun. ZenRoboticsin lajittelulinjastolla hyödynnetään tekoälyä, kun jätetä lajitellaan muodon tai värin mukaan. Materiaalin kemialliseen tunnistukseen hyödynnetään spektrikameraa. Suomessa on rakennusjätteen lajitteluun soveltuva Zen Roboticsin lajittelulinjasto Remeon¹¹ jätteenkäsittelypisteessä.

Telaketju-hankkeessa tehtiin tekstiilien lajittelukokeilu yhteistyössä Remeon kanssa. Lajittelukokeen tavoitteena oli selvittää, miten rakennusteollisuuden purkujätettä (esim. puuta, metallia, kiviainesta, muovia ja pahvia) lajitteleva ZenRobotics Recycler System (ZRR) erottaa eri tekstiilimateriaalit toisistaan. Tekstiilien lajittelukoetta varten tekstiilijäte jaettiin neljään ryhmään: 1) yli 95 % puuvilla; 2) denim/chino (puuvilla tvilli); 3) polyesteri ja 4) muut. Aluksi sensorit ja robotti opetettiin tunnistamaan nämä jakeet syöttämällä ne sensorien alle jakeittain. Lajittelukokeen edetessä robotti oppi lopulta tunnistamaan sille opetetut jakeet.

⁸ <https://www.vinnova.se/p/siptex--svensk-innovationsplattform-for-textilsortering/>

⁹ <https://www.tomra.com/en>

¹⁰ <https://zenrobotics.com/>

¹¹ <https://remeo.fi/>

4. Tekstiileissä olevat kemikaalit ja niiden tunnistusmahdollisuudet

Tekstiilien valmistuksen eri vaiheissa käytetään lukuisia eri kemikaaleja, joita ovat esimerkiksi antimikrobiset aineet, värit, veden- ja lian hylkimisaineet, erilaiset pinnoitteet ja palonestoaineet. Myös kontaminoituminen erilaisilla kemikaaleilla käytön, keräyksen ja kuljetuksen aikana on mahdollista. Osa kemikaaleista poistuu valmistusprosessin aikana kokonaan, osasta voi jäädä jäämiä tuotteeseen ja osa on tarkoitettu jäämään tuotteeseen, kuten palonestoaineet, mikrobisidit, veden ja lian hylkimisaineet. Käytön ja pesun aikana osa kemikaaleista säilyy tekstiilissä ja osa poistuu joko kokonaan tai osittain. Vuonna 2014 Ruotsissa (Swedish Chemicals Agency, 2014) raportoitiin, että tekstiilien valmistuksessa käytetään noin 2400 kemiallista ainetta, joista noin 10 % on ympäristölle ja/tai terveydelle haitallisia.

Haitallisten aineiden käyttöä ja määrää kuluttajatuotteissa on nykyisin rajoitettu erilaisilla kansainvälisillä ja kansallisilla säädöksillä. Kielloista ja rajoituksista huolimatta tekstiilituotteet voivat kuitenkin sisältää kiellettyjä tai rajoitettuja aineita yli sallittujen raja-arvojen. Esimerkiksi Suomen tullin pistokokeissa on havaittu EU:ssa kiellettyjä ja rajoitettuja kemikaaleja, ja noin 5 % Suomessa tutkituista tekstiili- ja nahkatuotteista on ollut viime vuosina määrästenvastaisia (Viljakainen, 2016; Tullin kulutustavaravalvonta, 2017). Käyttökielloista ja nykyisistä rajoituksista huolimatta kiellettyjä yhdisteitä voi edelleen esiintyä myös monissa ennen käyttökieltoa valmistetuissa, pitkäikäisissä tekstiilituotteissa, kuten verhoissa.

Kierrätyksen näkökulmasta poistotekstiilien mahdollisesti sisältämät kielletyt tai rajoitetut aineet voivat aiheuttaa työsuojelullista vaaraa työntekijöille poistotekstiilejä käsittelevissä laitoksissa ja yrityksissä, vahingoittaa ympäristöä vapautuessaan tekstiilinkierrätysprosessin aikana ja rajoittaa materiaalin kierrätystä ollessaan ympäristölle tai ihmiselle haitallisia. Poistotekstiilissä olevat kielletyt tai haitalliset aineet voivat myös rajoittaa poistotekstiilistä valmistettujen tuotteiden käyttöä, mikäli haitalliset aineet eivät poistu tai muutu haitattomaan muotoon valmistusprosessin aikana. Lisäksi poistotekstiilit voivat sisältää aineita, jotka voivat teknisesti hankaloittaa tekstiilin kierrätysprosesseja. Koska monien tekstiilituotteissa esiintyvien aineiden käyttöä on vahvasti rajoitettu ja niiden määrille on asetettu tiukkoja raja-arvoja uusissa tuotteissa, pitäisi tällaisia aineita sisältävät poistotekstiilit pystyä tunnistamaan, jotta ne voitaisiin poistaa materiaalikierrroista ja hävittää asianmukaisesti.

4.1 Kielletyt ja rajoitetut aineet tekstiileissä

Pysyvät orgaaniset yhdisteet (POP, Persistent Organic Pollutant) on tunnistettu materiaalien kierrätyksen kannalta keskeiseksi haasteeksi. Niiden käyttö ja päästöt on rajoitettu kansainvälisellä Tukholman yleissopimuksella (2004). Sen velvoitteet on sisällytetty kaikkia EU:n jäsenmaita sitovaan POP-asetukseen (Asetus (EY) N:o 850/2004). Se kieltää ja/tai rajoittaa POP-yhdisteiden tuotantoa, markkinoille saattamista ja käyttöä ja siten estää POP-yhdisteiden pääsyä ympäristöön. Asetus antaa myös määräyksiä koskien POP-yhdisteistä koostuvan, niitä sisältävän tai niiden saastuttaman jätteen käsittelyä. Keskeiset tekstiileissä esiintyvät POP-yhdisteet ovat öljyä ja rasvaa hylkivissä pinnoitteissa käytettävä PFOS ja sen johdannaiset, lyhytketjuiset klooratut parafiinit (SCCP) ja bromatut palonestoaineet (HBCD, PBDE, OBDE) (Dahlbo ym., 2015). Palonestoaineista myös deka-BDE:n käyttöä rajoitetaan EU:ssa maaliskuusta 2019 alkaen (Asetus (EU) 2017/227).

EU:n kemikaaleja, niiden rekisteröintiä, arviointia, lupamenettelyjä ja rajoituksista käsittelevä ns. REACH-asetus (Asetus (EY) N:o 1907/2006) rajoittaa myös monien tekstiilien sisältämien kemikaalien käyttöä. Aineet, joiden käytölle tarvitaan viranomaisten lupa, on koottu REACH-asetuksen liitteeseen XIV. Kemikaalit, joiden käyttöä on rajoitettu, on koottu voimassa olevine rajoituksineen liitteeseen XVII. Lokakuussa 2018 REACH asetuksen liitettä XVII muutettiin vaatteissa, asusteissa ja jalkineissa sekä muissa tekstiileissä esiintyvien CMR-aineiden osalta (Asetus (EU) 2018/1513). Niitä esiintyy edellä mainituissa tuotteissa tuotantoprosessista peräisin olevina epäpuhtauksina tai sen vuoksi, että niitä on tarkoituksellisesti lisätty tiettyjen ominaisuuksien aikaansaamiseksi. Viranomaiset katsoivat, että kuluttajat voivat altistua CMR-aineille ihokosketuksen tai hengitysteiden kautta sekä kuluttajina että julkisten palvelujen piirissä (vuodevaatteet sairaaloissa, huonekaluverhoilut julkisissa tiloissa, kuten kirjastoissa). Sen vuoksi asetus kieltää vaatteiden, asusteiden ja jalkineiden sekä muiden

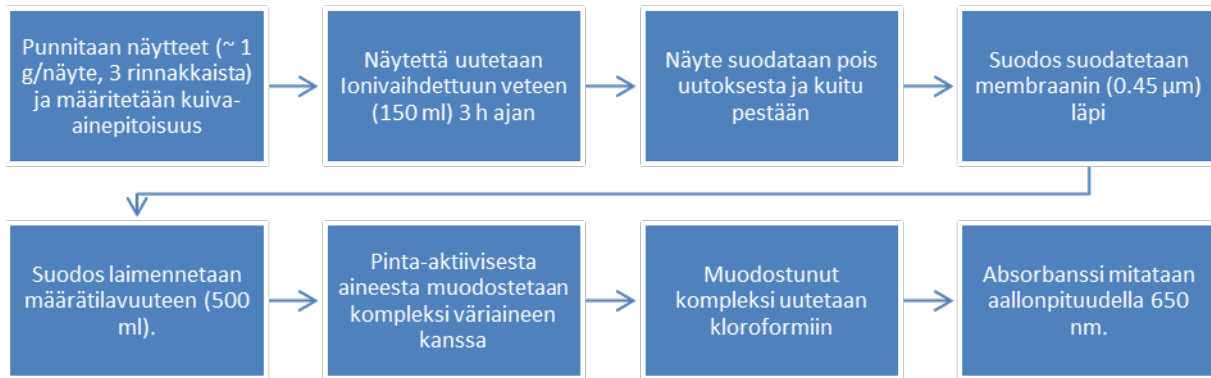
tekstiilituotteiden markkinoille saattamisen 1.11.2020 jälkeen, mikäli rajoitettujen CMR-aineiden homogeenisesta materiaalista mitatut pitoisuudet ylittävät raja-arvot. Formaldehydin käytölle on annettu siirtymäaika 1.11.2020-1.11.2023, jonka aikana sen määrä jakuissa, takeissa ja verhoiluissa ei saa ylittää 300 mg/kg. Siirtymäajan jälkeen raja-arvo on 75 mg/kg. Käytetyt tekstiilituotteet, vaatteet, asusteet ja jalkineet on rajattu rajoitusten ulkopuolelle. Rajoituksia ei myöskään sovelleta nahkaan, turkiksiin ja niistä valmistettuihin vaatteiden, asusteiden ja jalkineiden osiin tai muuta materiaalia kuin tekstiiliä oleviin kiinnikkeisiin ja koriste-elementteihin. Muita tuoteryhmiä, jotka on rajattu asetuksen ulkopuolelle, ovat kokolattiamatot, sisäkäyttöön tarkoitettut, tekstiiliä sisältävät lattiapäällysteet ja matot, henkilökohtaiset suojaimet ja lääkinnälliset laitteet. REACH-asetuksen nojalla luvanvaraisia ja rajoitettuja kemikaaleja, joita voi esiintyä tekstiileissä ja siten myös poistotekstiilissä, on käsitelty tarkemmin Telaketjuprojektin Tekstiilimateriaalien soveltuvuus kierrätykseen -raportissa (Kamppuri ym., 2019).

POP-asetuksen mukaan kiellettyjä aineita sisältävät ja raja-arvon ylittävän pitoisuuden sisältävät tuotteet pitää poistaa materiaalikierron ja tuhota tai muuntaa palautumattomasti siten, etteivät ne sisällä enää POP-yhdisteitä (Moliis, 2014). Tekstiilituotteissakin voi esiintyä seuraavia kiellettyjä ja rajoitettuja bromia sisältäviä palonestoaineita: tetrabromidifenyylieetteri (TeBDE), pentabromidifenyylieetteri (PeBDE), heksabromidifenyylieetteri (HBDE) ja heptabromidifenyylieetteri (hepta-BDE). Niiden tunnistaminen ja pitoisuuden määrittäminen edellyttää näytteenottoa ja näytteen kemiallista analysointia laboratoriossa. Kiellettyjä bromattuja yhdisteitä ei voi tunnistaa poistotekstiilivirrasta mittaamalla bromin kokonaispitoisuutta esimerkiksi röntgenfluorisenssi-menetelmällä (XRF), sillä käytössä on edelleen muita bromia sisältäviä palonestoaineita. Jos kiellettyjen bromiyhdisteiden havaitseminen ja poistaminen perustuu bromin esiintymiseen poistotekstiilivirrassa, poistetaan samalla myös edelleen sallittuja bromiyhdisteitä sisältävät tekstiilit. Bromin havaitsemiseen perustuva nopea analytiikka voi kuitenkin osoittautua käytännössä ainoaksi järkeväksi vaihtoehdoksi kiellettyjen bromiyhdisteiden havaitsemiseen. Koska erilaisten tuotteiden palonsuojaus on tärkeää, kielletyille aineille on kehitetty korvaavia tuotteita. Uusia bromattuja palonestoaineita ovat esimerkiksi bromatut bentsoe- ja ftalilhap-poesterit, sykloheksaanit ja bromatut bentseenit. Nämäkin aineet eivät ole täysin turvallisia, sillä eläinkokeissa myös niiden on todettu aiheuttavan haittoja. Tällä hetkellä toksikologista ja epidemiologista tietoa on vielä niin vähän, että kvantitatiivista riskinarviointia ei ole voitu tehdä.

4.2 Tekstiileissä esiintyvät pinta-aktiiviset aineet

Lähes kaikissa tekstiilien valmistuksen ja viimeistyksen märkäprosesseissa käytetään pinta-aktiivisia aineita vähentämään veden pintajännitystä ja siten lisäämään materiaalin kastumista ja halutun viimeistysaineen affiniteettia. Eri värjäysprosesseissa pinta-aktiiviset aineet voivat jopa toimia väriaineiden kantajina. Lisäksi niiden avulla voidaan estää tekstiilimateriaalin sähköistyvyyttä ja pehmentää sen tuntua. Monissa näissä prosesseissa pinta-aktiivisten aineiden ei ole tarkoitus jäädä tekstiiliin ja niiden ongelmaksi onkin tunnistettu kertyminen prosessi- ja jätevesiin. Pinta-aktiivisia aineita on myös erilaisissa pesu- ja puhdistusaineissa, joten post-consumer poistotekstiilit voivat sisältää myös jäämiä pyykinpesuaineissa käytettävistä pinta-aktiivisista aineista. Niiden pitoisuus poistotekstiilissä riippuu pesuaineen annostuksesta ja huuhtelun tehokkuudesta. Lineaariset alkyylibentseeni sulfonaatit, LAS-yhdisteet, ovat yksi vanhimmista ja yleisimmin käytetyistä pinta-aktiivisista aineista. Niitä käytetään erityisesti kotitalouspesu- ja puhdistusaineissa kuten pyykinpesu-, tiski- ja yleispuhdistusaineissa (HERA Report, 2013). Poistotekstiilistä vaahtorainamalla valmistetuissa tuotteissa voi myös esiintyä jäämiä vaahdonmuodostukseen käytetyistä pinta-aktiivisista aineista.

Pinta-aktiivisten aineiden jäämiä on analysoitu kiinteistä, puukuiduista valmistetuista vaahtorainatuista näytteistä tuoreessa pro gradu -tutkielmassa, jossa myös kehitettiin niille sopiva näytteenkäsittely- ja määrittämenetelmä (Viitala, 2018). Menetelmää voidaan soveltaa myös pinta-aktiivisten aineiden jäämien analysointiin tekstiilikuitumateriaalista. Menetelmä perustuu kuitunäytteen uuttamiseen ja suodoksen analyysiin Hach LCK 432 anionisten surfaktanttien pikatestillä, joka perustuu metyleenisini-menetelmään (ISO-7875-1) (katso kuva 5). Suodokseen irronneesta pinta-aktiivisesta aineesta muodostetaan kompleksi väriaineen kanssa. Muodostunut kompleksi uutetaan UV-absorbanssin mittausta varten.



Kuva 5 Pinta-aktiivisten ainejäämien analysointi tekstiilimateriaalista

Aromaattisia ryhmiä sisältävät pinta-aktiiviset aineet, kuten lineaariset alkyylibentseenisulfonaatit ja alkyylifenolietoksyylaatit, voidaan määrittää spektrofotometrisesti suoraan suodoksesta. Esimerkiksi LAS-yhdisteille voidaan käyttää niille karakteristista aallonpituutta 194 nm. Menetelmä on herkkä häiriöille, sillä monet orgaaniset yhdisteet absorboivat UV-alueella. Siten menetelmä soveltuu vain melko puhtaille, matriisiltaan yksinkertaisille näytteille. (Viitala, 2018)

4.3 Tekstiileissä olevat palosuoja-aineet ja niiden tunnistus

Palosuojatut tekstiilit eivät syty eivätkä levitä paloa yhtä helposti kuin suojaamattomat tekstiilit. Suomessa palosuojujattuja kankaita käytetään lähinnä työvaatteissa sekä julkisten tilojen ja kulkuvälineiden sisustuksessa. Joillakin Euroopan mailla on vaatteiden paloturvallisuuteen liittyviä vaatimuksia, esimerkiksi lasten yövaatteiden tulee olla paloturvallisia (Ryynänen, 2001). Usein tällaisissa tapauksissa ei kuitenkaan käytetä varsinaista palosuojausta, vaan riittävä paloturvallisuus saadaan aikaan esimerkiksi hyvin istuvalla vaateen mallilla tai riittävän tiiviillä tekstiilirakenteella. Suomessakin myydään suihkutettavia palosuojakemikaaleja, jotka soveltuvat myös tekstiilien palosuojakseen. Nämä ovat usein tilapäisiä palosuojauksia, ja ne tulee ohjeen mukaan uusia pesun jälkeen.

Tekstiilien palosuojaus toteutetaan käyttämällä luonnostaan paloturvallisia kuituja (esim. aramidikuidut), paloturvalliseksi modifioituja kuituja (esim. paloturvalliset polyesterit, Trevira, ja viskoosit) tai paloturvalliseksi viimeistelyä kuituja. Paloturvalliseksi modifioituissa kuiduissa palosuoja-kemikaali lisätään polymeeriin ennen kuidutusta, jolloin se sitoutuu kiinteästi kuituun ja on pysyvä. Luonnonkuiduille palosuojaviimeistys on ainoa vaihtoehto, mutta myös tekokuiduille voidaan tehdä palosuojaviimeistys. Palosuojaviimeistys voi olla joko pysyvä tai tilapäisluonteinen, pesua kestävä tai viimeistys. Tekstiilien palosuojakemikaalit perustuvat yleisesti fosfori- ja halogeeniyhdisteisiin. Halogeeniyhdisteissä on usein mukana myös bromia. (Weil & Levchik, 2008; Horrocks, 2011).

Tekstiilimateriaaleissa olevien palosuoja-aineiden tunnistus perustuu näytteen valmistusta vaativiin menetelmiin, kuten esimerkiksi liuotuksen, uuton tai pyrolyysin jälkeiseen neste- tai kaasukromatografiaan (Stapleton ym., 2009), atomiemiissiospektroskopiaan (Yang & Yang, 2005) tai alkuaineanalyyysiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla ja röntgenanalysaattorilla (SEM-EDS) (Alongi ym., 2013). Menetelmät ovat tarkkoja, mutta vaativat näytteen valmistuksen ja eivät siten sovellu tekstiilimateriaalien koneelliseen lajittelutunnistukseen. Laboratorio-olosuhteissa ATR-liitännäisellä varustetulla Fourier-muunnosinfrapunaspektroskopiolla (ATR-FTIR) on pystytty tunnistamaan erilaisia palosuoja-aineisiin liittyviä sidoksia, esimerkiksi typen ja hiilen (N=C), fosforin ja hapen (P=O ja P-O) sekä piin ja hapen (Si-O-Si) välisiä sidoksia (Xie ym., 2013; Li ym., 2015; Alongi ym., 2012). Edellä mainituissa tutkimuksissa on ollut tunnettu näyte ja myös tunnettu viimeistysainekemikaali, jonka FTIR-spektri on tunnettu. Muovimateriaalien tunnistuksessa FTIR-menetelmällä ei pystytty tunnistamaan palosuoja-aineita (Brennan ym., 2002; Freegard ym., 2006).

Tekstiilien palosuoja-aineiden koneellisesta tunnistuksesta ei löydy kirjallisuutta. Seuraavaksi esiteltäviä palosuoja-aineiden tunnistusmenetelmiä on käytetty polymeerimateriaalien, lähinnä erilaisten rouhittujen muovijätteiden palosuoja-aineiden tunnistukseen. Nämä tunnistusteknologiat soveltuvat todennäköisesti myös paloturvallisiksi modifioituille kuiduille, mutta on kyseenalaista, soveltuvatko ne paloturvalliseksi viimeistellyn tekstiilin tunnistamiseen.

Röntgenfluoresenssispektrometria (X-ray fluorescence), XRF, on menetelmä, jolla pystytään määrittämään ne näytteen alkuaineet, joiden järjestysluku on suurempi kuin 12 (Mg - U). Näytteen pintaan suunnataan röntgensäteilyä, joka virittää atomin, ja näytteestä heijastuu karakteristinen röntgensäteily, josta alkuaineet pystytään tunnistamaan. Näytteeseen suunnattu röntgensäteily saa aikaan fluoresenssin eli näytteen molekyylit ensin absorboivat ja sitten emittoivat fotonin. (Kontinen, 2014)

XRF on hyvin tarkka menetelmä, mutta mittaus kestää noin 15–30 sekuntia, joten se on automatisoituun muovien tunnistuslinjastoon liian hidas. Menetelmän on todettu soveltuvan muovijätteen palosuoja-aineiden tunnistukseen. Mutta koska se ei sovellu esimerkiksi hiilen, vedyn ja hapen tunnistamiseen, se ei sovellu muovien eikä myöskään tekstiilikuitujen tunnistukseen. (Freegard ym., 2006) Polyuretaanivaahdoista on pystytty tunnistamaan kädessä pidettävällä XRF-laitteella bromipohjaisia palosuoja-aineita yli 1,4 %:n pitoisuuksina. Klooripohjaisten palosuoja-aineiden tunnistus oli epävarmaa. (Stapleton ym., 2011). Myös polystyreenipohjaisista vaahdoista on pystytty erottamaan tarkasti bromia sisältävät näytteet (erityisesti heksabromosyklododekaani, HBCDD) (Schlummer ym., 2015).

XRF-tekniikkaan perustuvia kädessä pidettäviä laitteita on olemassa¹² ja metalliseosten tunnistus onnistuu niillä jopa kahdessa sekunnissa. Useat valmistajat listaavat käyttökohteisiin myös erilaisten jättemateriaalien tunnistuksen, mutta suurin osa esimerkeistä keskittyy juuri metallien ja metalliseosten tunnistamiseen.

Laser-indusoitu plasmaspektroskopia (laser-induced plasma spectroscopy tai laser-induced breakdown spectroscopy), LIPS tai LIBS, on yksi atomiemiissiospektroskopian muoto. Toisin kuin monissa muissa emissiospektroskopian muodoissa LIBS-menetelmässä ei vaadita näytteen valmistusta, vaan siinä hyödynnetään korkeaenergistä laserpulssia, joka tuottaa emissiospektrin suoraan näytteestä. Laserpulssilla höyrystetään näytteen pinnalta hyvin pieni määrä (100 pg-10 µg) ainetta, joka muuttuu laserpulssin energian avulla plasmaksi. Plasmassa virittyneet alkuaineet lähettävät atomi- ja ioniemiissiosäteilyä, josta lähes kaikki alkuaineet voidaan tunnistaa reaaliaikaisesti. (Niilahti, 2017)

Laser-indusoidulla plasmaspektroskoopilla on pystytty laboratorio-oloissa havaitsemaan bromia, kun pitoisuus näytteessä (sähkö- ja elektroniikkajätteen muoviosat) oli yli 11-15 mg/g. Kun käytössä oli automatisoitu systeemi, missä muovijakeet kulkivat liukuhihnalla detektorille, bromia ei kuitenkaan pystytty havaitsemaan. Muita tutkittuja raskasmetalleja (Cd, Cr, Hg, Pb ja Sb) havaittiin sen sijaan hyvin pieninäkin pitoisuuksina (2-50 µg). Koska antimoni ja bromi toimivat synergisesti palosuojakemikaaleissa, havaittu antimoni viittaa myös bromin läsnäoloon. (Stepputat ja Nool 2003). LIPS-teknologian on todettu toimivan hyvin palosuoja-aineiden tunnistuksessa muovijätteille. LIPS on riittävän nopea analyysimenetelmä, sillä spektrin lukeminen kestää 0,1-1 sekuntia. Tämän perusteella se soveltuisi myös osaksi automatisoitua tunnistuslinjaa. (Freegard ym., 2006).

LIPS-tekniikkaan perustava on-line mittausmenetelmä¹³ on olemassa ja se toimii ainakin metallijätteen erottelussa. Valmistajan mukaan menetelmä soveltuisi myös polymeerimateriaalien tunnistukseen.

Sliding spark tai spark ablation spektroskopia on sekin atomiemiissiospektrometrian muoto. Se toimii samalla periaatteella kuin edellä esitelty LIPS, mutta näytteen atomit viritetään laserpulssin sijaan sähkökipinän tuottaman valokaaren avulla. Perinteisesti menetelmää on sovellettu vain metallinäytteille,

¹² <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/handheld-xrf.html>;
<https://www.olympus-ims.com/en/xrf-xrd/xrf-handheld/>; <https://www.thermofisher.com/au/>;
<https://www.spectro.com/>

¹³ <http://www.ltb-berlin.de/en/technologies/libs/>

jolloin itse näyte on toiminut toisena elektrodina. Jo 1990-luvulla kehitettiin laite, jolla pystytään tutkimaan myös ei-johtavia aineita. (Zhou ym., 2005)

Sliding spark spektroskoopilla on pystytty tunnistamaan muovijätteestä seuraavat palosuoja-aineet: kloori, bromi, fosfori, antimoni, alumiini, magnesium ja sinkki jopa 0,1 % pitoisuuksina (Gollock & Siegmund, 1997). Freegardin ym. (2006) raportoimassa vertailussa todettiin myös sliding spark-tekniikalla toimivan tunnistuslaitteen oleva erittäin nopea (tunnistus alle sekunnissa), kun lajiteltiin tuntemattomia sähkö- ja elektroniikkaromun muoviosia. Sliding spark tekniikalla saadut tulokset vastasivat XRF-menetelmällä saatuja tuloksia (Freegard ym., 2006).

Sliding spark teknologiaan perustuvia kädessä pidettäviä laitteita on olemassa¹⁴. Useimmiten sovelluskohde on metallien ja metalliseosten tunnistus. Laitteella pystytään myös tunnistamaan metalliseoksista hiili. Valmistajat ovat listanneet yhdeksi käyttökohteeksi myös ns. RoHS-direktiivin (Direktiivi (EU) 2011/65) nojalla säädeltyjen aineiden, kuten kadmiumin, kromi(VI):n, elohopean ja lyijyn, tunnistuksen muoveissa. Tällöin laite on usein kalibroitu tunnistamaan vain tiettyjä alkuaineita (kadmium, elohopea, lyijy, bromi ja kloori).

Tekstiilituotteissa olevien kemikaalien kattava tunnistus ja pitoisuuksien määrittäminen edellyttävät usein useiden erilaisten analyysimenetelmien rinnakkaista käyttöä, monissa tapauksissa myös näytteen esikäsittelyä ennen analysointia. Yhtenä vaihtoehtona tälle voisi olla tekstiilituotteiden kemikaalitietojen viestiminen tekstiilituotteen arvoketjussa käyttäjältä toiselle tai tietojen merkitseminen tavalla tai toisella itse tuotteeseen. Tarpeita ja esteitä tekstiilien kemikaalitietojen pakolliselle merkitsemiselle selvitettiin pohjoismaisena yhteistyönä toteutetussa tutkimuksessa (Roos ym., 2017). Lain edellyttämän merkitsemisen etuna nähtiin parempi tiedonsiirto arvoketjussa. Sen nähtiin hyödyttävän ja antavan tarpeellista tietoa eri sidosryhmille, kuten tekstiilin kierrättäjille ja allergiasta kärsiville kuluttajille. Samalla lakisääteisen merkintävaatimuksen katsottiin tukevan yritysten vaikutusmahdollisuuksia haitallisiksi katsottujen kemikaalien poistamiseksi tekstiilituotteista niiden valmistuksen eri vaiheissa. Raportin mukaan merkintävaatimus voitaisiin toteuttaa joko laajentamalla REACH asetusta tai luomalla kokonaan uusi lainsäädäntö koskemaan tekstiilien tuoteturvallisuutta.

¹⁴ <http://finfocus.fi/tuotteet/xrf-analysaattorit/uusi-x-met-8000-metallit-ja-rohs-testaus>; <http://www.iosys-seidel.de/en/sss3.html>

5. Yhteenveto

Poistotekstiileihin kuuluvat sekä uudelleenkäyttöön kelpaavat tekstiilituotteet sekä tekstiilijäte. Käsinalajittelu soveltuu hyvin erottelemaan uudelleenkäyttöön soveltuvat tekstiilit poistotekstiilivirrasta. Tällaisen erottelukyvyn opettaminen lajittelurobotille saattaa toki olla tulevaisuudessa mahdollista, mutta tällä hetkellä koneellisen tunnistuksen kehitys keskittyy lähinnä eri tekstiilikuitumateriaalien tunnistukseen.

Tekstiilijäte on sellainen jae, josta uudelleenkäyttöön soveltuvat tekstiilit on siis jo lajiteltu erilleen. Tekstiilijäte sisältää useita eri polymeerimateriaaleja. Kierrätetyn materiaalin lajittelu materiaalikoostumuksen mukaan nostaa sen jalostusarvoa, varmistaa sen soveltuvuuden erilaisiin kierrätysprosesseihin sekä takaa lopputuotteen koostumuksen. Lajittelua varten materiaalit on tunnistettava. Tekstiilijätteen lajittelu käsin pesulappujen informaation perusteella on mahdollista, mutta hidasta ja osa materiaalista jää tunnistamatta, kun informaatio puuttuu. Lisäksi pesulappujen informaatioon ei voi täysin luottaa. Käsinalajittelijan apuna materiaalitunnistuksessa voisivat olla kannettavat materiaalisensorit. Telaketjuhankkeessa havaittiin, että käsikäyttöiset FTIR- ja NIR-tekniikkaan perustuvat sensorit soveltuisivat käsinalajittelijan apuvälineeksi materiaalitunnistukseen. Koneellisella tunnistuksella tekstiilijätteen lajittelu tehostuu ja sen kapasiteetti kasvaa. Koneen hyödyntäminen tekstiilijätteen lajittelussa mahdollistaa jätetekstiilin lajittelun myös värin tai muodon mukaan.

RFID-tunniste on yhä useammin uusissa vaatteissa, mutta nykymuodossa niiden käyttömahdollisuudet poistotekstiilin lajittelussa ovat erittäin rajalliset. Tällä hetkellä RFID-tunnisteet eivät sisällä tietoa tuotteen materiaaleista vaan lähinnä tietoa liittyen toimitusketjun tehostamiseen ja toimitusten seurantaan, myymälän prosessien tehostamiseen sekä varkauksien ja tuoteväärennösten estoon. Edullisemmin tunnisteiden saa tehtyä painamalla tekstiiliin joko perinteisen 2D-viivakoodin tai 3D-viivakoodin, kuten QR-koodin. Kaikissa näissä tunnisteissa on ongelmana niiden säilyminen tekstiilissä koko sen käyttöiän sekä niiden poistaminen jätteestä tunnistuksen jälkeen ja ennen mahdolliseen kierrätysprosessiin päättymistä.

Automatisoiduissa lajittelulinjastoissa materiaalin tunnistukseen käytetään lähinnä NIR-teknologiaa, jonka etuna on nopea ja ainetta tuhoamaton analyysi materiaalikoostumuksesta ilman kontaktia materiaaliin. Yleisesti tekstiilimateriaalit koostuvat orgaanista yhdisteistä, joiden välisiä sidoksia pystytään tunnistamaan NIR-aallonpituusalueella. Eri tekstiilimateriaalit pystytään tunnistamaan 1100-1650 nm aallonpituusalueella hyvin, mutta myös NIR-sensorit, jotka toimivat suuremmilla aallonpituuksilla (2000-2300 nm), toimivat hyvin eri tekstiilimateriaalien tunnistuksessa. Automatisoidussa linjastossa materiaalin tunnistava sensori on vain yksi linjaston osa. Sen on toimittava synkronoidusti linjaston kuljettimien ja lajittelijoiden kanssa. Esimerkiksi REISKAtex® -linjalla erottelussa käytetään paineilmapoikkeuttajia, kun taas Zen Roboticsin linjastot perustuvat teollisiin robottikouriin.

Kaikkiin koneellisiin tunnistusmenetelmiin liittyy aina tunnistuskirjaston luominen. Tunnetuista ja validoiduista materiaalinäytteistä koostettu ja keskiarvioitu tunnistusluokka toimii verrokkina tunnettomien näytteiden analyysissä. Esimerkiksi NIR-sensorin tuottamaa spektriä on verrattava tunnettuihin spektreihin ja koneellisen vertailun perusteella saadaan tietoa tutkittavan materiaalin koostumuksesta. Monomateriaalit, kuten 100 % puuvilla tai 100 % polyesteri, saadaan tehokkaimmin tunnistettua. Tunnistustoleranssien säädöllä pystytään joko rajaamaan tai sallimaan pieniä epäpuhtauksia lajitellussa jakeessa. Toisaalta liian tiukat toleranssirajat johtavat materiaalin virheellisiin hylkäyksiin. Siten toleranssirajojen oikealla säädöllä pystytään tehostamaan lajittelua. Toleranssirajojen säädössä tarvitaan usein jokin muu menetelmä, jolla pystytään validoimaan lajitellun jakeen todellinen puhtaus. Kirjaston laajentaminen on työlästä ja sen täytyykin perustua loppukäyttäjien tarpeisiin. Toisaalta, kun automatisoitu linjasto on saatu säädettyä ja validoitua, se tehostaa lajittelua merkittävästi ja takaa omalta osaltaan riittävän suuret materiaalivirrat jatkojalostusprosesseihin.

Tekstiilien valmistuksen eri vaiheissa käytetään lukuisia eri kemikaaleja, joista osa voi jäädä tuotteeseen tai on tarkoitettu jäämään siihen (esim. palosuoja-aineet). Tekstiilin kontaminaatio on myös mahdollista monissa sen elinkaaren vaiheissa. Tekstiileissä olevat palosuoja-aineet perustuvat usein fosfori- ja halogeeniyhdisteiden käyttöön. Niiden tunnistaminen saattaisi siten olla mahdollista esimerkiksi LIPS

tai sliding spark -teknologioilla, joita on testattu muovimateriaalien automatisoiduilla tunnistuslinjastoilla. Tekstiilituotteissa ja poistotekstiilissä esiintyvien kiellettyjen ja rajoitettujen aineiden tarkka kemiallinen analysointi ja pitoisuuksien määrittäminen edellyttävät näytteen esikäsittelyä, analysoitavien komponenttien erottamista ja kehittyneitä mittausmenetelmiä. Koneellisella tunnistuksella ei vielä pystytä havaitsemaan mahdollisia kemikaalijäämiä. Erilaiset haitalliset kemikaalijäämät saattavat siten olla työturvallisuusriski kierrätyksen eri vaiheissa. Valmiin kierrätysmateriaalia sisältävän tekstiilituotteen tuoteturvallisuus on mahdollista määrittää erilaisin standardoiduin kemiallisin menetelmin. Tunnetuin tuoteturvallisuuden takaava sertifikaatti lienee Öko-tex -sertifikaatti, joka takaa, ettei tuote sisällä tiettyjä haitallisiksi luokiteltuja kemikaaleja.

Kirjallisuus

- Alongi J., Colleoni C., Malicelli G., Rosace G. (2012) Hybrid phosphorus-doped silica architectures derived from a multistep sol-gel process for improving thermal stability and flame retardancy of cotton fabrics. *Polymer Degradation and Stability* **97**, 1334-1344.
- Alongi J., Colleoni C., Rosace G., Malucelli G. (2013) Phosphorus- and nitrogen-doped silica coatings for enhancing the flame retardancy of cotton: Synergisms or additive effects? *Polymer Degradation and Stability* **98**, 579-589.
- Asetus (EU) 2017/227. Komission asetus (EU) 2017/227 REACH asetuksen liitteen XVII muuttamisesta. Viitattu 15.5.2018: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32017R0227&from=EN>.
- Asetus (EU) 2018/1513. Komission asetus (EU) 2018/1513 REACH asetuksen liitteen XVII muuttamisesta. EUVL L 256, 10.10.2018, s. 1-7. Viitattu 19.11.2018: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018R1513&qid=1542630443144&from=EN>.
- Asetus (EY) N:o 850/2004. Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus pysyvistä orgaanisista yhdisteistä. EUVL L 158, 30.4.2004, s.7. Viitattu 15.5.2018: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:02004R0850-20160930&qid=1526393439050&from=EN>.
- Asetus (EY) N:o 1907/2006. Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus kemikaalien rekisteröinnistä, arvioinnista, lupamenettelyistä ja rajoituksista (REACH). EUVL L 396, 30.12.2006, s. 1. Viitattu 15.5.2018: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:02006R1907-20181201&qid=1548427261576&from=EN>
- Blanch-Perez-del-Notario C., Lambrechts A. (2016) Hyperspectral imaging for textile sorting and recycling in industry, Hyperspectral Imaging & Applications Conference, 12-13.10.2016, Coventry UK, Viitattu 24.4.2019 http://www.resyntex.eu/images/downloads/HSI_2016_paper_final.pdf
- Brennan L.B., Isaac D.H., Arnold J.C. (2002) Recycling of acrylonitrile-butadiene-styrene and high-impact polystyrene from waste computer equipment. *Journal of Applied Polymer Science* **86**, 572-578.
- Chen X. (2018) Integration of UV-active markers in textile products to improve the recyclability. International Conference in Recycling of Textiles and Plastics. 13-14.11.2018 Brygge, Belgia.
- Dahlbo H., Aalto K., Salmenperä H., Eskelinen H., Pennanen J., Sippola K., Huopalahti M. (2015) Tekstiilien uudelleenkäytön ja tekstiilijätteen kierrätyksen tehostaminen Suomessa. Suomen ympäristö 4, Ympäristöministeriö, Helsinki 2015, 90 s.
- Direktiivi (EU) 2011/65. Euroopan neuvoston ja parlamentin direktiivi 2011/65/EU tiettyjen vaarallisten aineiden käytön rajoittamisesta sähkö- ja elektroniikkalaitteissa. EUVL L 174, 1.7.2011, s. 88. Viitattu 14.11.2018: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:02011L0065-20180706&qid=1542206993530&from=EN>.
- Freearg K., Tan G., Morton R. (2006) Develop a process to separate brominated flame retardants from WEEE polymers. Final report. The Waste & Resource Action Programme. WRAP. ISBN: 1-84405-315-316.
- Gollock A., Siegmund D. (1997) Sliding spark spectroscopy - rapid survey analysis of flame retardants and other additives in polymers. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **358**, 804-811.
- HERA Report (2013) HERA (Human and Environmental Risk Assessment on ingredients of Household Cleaning Products). LAS Linear Alkylbenzene Sulphonate (CAS No. 68411-30-3), Revised HERA Report, 2013. Viitattu 19.10.2018: <https://www.heraproject.com/files/HERA-LAS%20revised%20April%202013%20Final1.pdf>
- Hinkka V. (2012) Challenges for building RFID tracking systems across the whole supply chain, *International Journal for RF Technologies: Research and Applications* **3**(3), 201-218.

- Hinkka V., Häkkinen M., Holmström M., Främling K. (2015) Supply Chain Typology for Configuring Cost-Efficient Tracking in Fashion Logistics. *International Journal of Logistics Management* **26**(1), 42-60.
- Hirvelä H. (2013) Konenäkö on väsymätön ja tarkka. Ilkka 16.10.2013. Viitattu 23.1.2019: <https://www.ilkka.fi/mielipide/yleisolta/konenako-on-vasymaton-ja-tarkka-1.1482809>.
- Horrocks A.R. (2011) Flame retardant challenges for textiles and fibres: New chemistry versus innovative solutions. *Polymer Degradation and Stability* **96**, 377-392.
- IDTechEx (2017) RFID Forecasts, Players and Opportunities 2017-2027: The complete analysis of the global RFID industry. Viitattu 2.2.2018: <https://www.idtechex.com/research/reports/rfid-forecasts-players-and-opportunities-2018-2028-000642.asp>.
- Jaarinen S., Niiranen J. (2005) Laboratorion analyysitekniikka. Helsinki. Edita Publishing.
- Kamppuri T., Pitkänen M., Heikkilä P., Saarimäki E., Cura K., Zitting J., Knuutila H., Mäkiö I. (2019) Tekstiilimateriaalien soveltuvuus kierrätykseen. Tutkimusraportti VTT-R-00091-19, 56 s.
- Konttinen M. (2014) Sulate/XRF-menetelmän käyttöönotto ja osittainen validointi. Opinnäytetyö Oulun ammattikorkeakoulu. <http://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-2014121920542>.
- Li X., Chen H., Wang W., Liu Y., Zhao P. (2015) Synthesis of a formaldehyde-free phosphorous-nitrogen flame retardant with multiple reactive groups and its application in cotton fabrics. *Polymer Degradation and Stability* **120**, 193-202.
- Li X. (2017) Reading subtle information from human faces. PhD thesis. University of Oulu. Faculty of Information Technology and Electrical Engineering, Computer Science and Engineering. <http://urn.fi/urn:isbn:9789526216386>.
- Moliis K. (2014) Pysyvät orgaaniset haitta-aineet kierrätysmateriaaleissa (MUOVIPOP), Suomen ympäristökeskus. Viitattu 17.10.2018: [http://www.syke.fi/fi-FI/Tutkimus_kehittaminen/Tutkimus_ja_kehittamishankkeet/Hankkeet/Pysyvät_organiset_haitta_aineet_kierratysmateriaaleissa_MUOVIPOP/Pysyvät_organiset_haittaaineet_kierraty\(8947\)](http://www.syke.fi/fi-FI/Tutkimus_kehittaminen/Tutkimus_ja_kehittamishankkeet/Hankkeet/Pysyvät_organiset_haitta_aineet_kierratysmateriaaleissa_MUOVIPOP/Pysyvät_organiset_haittaaineet_kierraty(8947)).
- Niilahti T. (2017) Laser-indusoitu plasmaspektroskopia mineraalikoostumuksen määrittämisessä sulfidimineraalipitoisista kivistä. Pro Gradu Jyväskylän Yliopisto. <http://urn.fi/URN:NBN:fi:juu-201704212035>.
- Pasquini C. (2003) Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **14** <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532003000200006>.
- Pilli-Sihvola E., Rantasila K., Hinkka V., Permala A. (2014) The European approach to addressing RFID privacy, *International Journal of Radio Frequency Identification Technology and Applications* **4**(3), 260-271.
- RFIDLab Finland, (2018) Mitä on RFID? Vierailtu 2.2.2018: <http://www.rfidlab.fi/rfid-teknologia/mita-on-rfid/>.
- Rinnan Å., van den Berg F., Engelsens S.B. (2009) Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **28**, 1201-1222.
- Roos S., Jönsson C., Posner S. (2017) Labelling of chemicals in textiles: Nordic Textile Initiative. Nordic Councils of Ministers, s. 134. 10.6027/NA2017-915. <http://norden.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A1123080&dswid=-2770>.
- RWTH Aachen (2019) Markers for better Sorting towards Recycling. Viitattu 25.4.2019: <http://www.iar.rwth-aachen.de/cms/IAR/Forschung/Kompetenzen/Aktuelle-Forschungsprojekte/~nsvx/Markers-For-better-Sorting-towards-Recyc/?lidx=1>
- Ryynänen T., Kallonen R., Ahonen E. (2001) Palosuojaatut tekstiilit. Ominaisuudet ja käyttö [Flameretardant textiles. Their properties and use.] Espoo 2001. Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita -Meddelanden - Research Notes 2116. 101 s.

- Santaluoto O. (2012) 3D-skannaukseen perehtyminen. Insinööritö AMK. Metropolia-ammattikorkeakoulu. Kone- ja tuotantotekniikka. Tuotantotekniikka. <http://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-2012060111232>.
- Schlummer M., Vogelsang J., Fiedler D., Gruber L., Wolz G. (2015) Rapid identification of polystyrene foam wastes containing hexabromocyclododecane or its alternative polymeric brominated flame retardant by X-ray fluorescence spectroscopy. *Waste Management & Research* **33**, 662-670.
- Stapleton H.M., Klosterhaus S., Eagle S., Fuh J., Meeker J.D., Blum A., Webster T.F. (2009) Detection of Organophosphate Flame Retardants in Furniture Foam and U.S. House Dust. *Journal of Environmental Science and Technology* **19**, 7490-7495.
- Stapleton H.M., Klosterhaus S., Keller A., Ferguson P.L., van Bergen S., Cooper E., Webster T.F., Blum A. (2011) Identification of flame retardants in polyurethane from collected from baby products. *Environmental Science & Technology* **45**, 5323-5331.
- Stepputat M., Nool R. (2003) On-line detection of heavy metals and brominated flame retardants in technical polymers with laser-induced breakdown spectrometry. *Applied Optics* **42**, 6210-6220.
- Swedish Chemicals Agency KEMI (2014) Chemicals in textiles – Risks to human health and the environment, Stockholm 2014, 142 p. ISSN 0284-1185.
- Tukholman yleissopimus (2004). Tasavallan presidentin asetus pysyviä orgaanisia yhdisteitä koskevan Tukholman yleissopimuksen voimaansaatamisesta, 34 (2004). Viitattu 15.5.2018: https://www.finlex.fi/fi/sopimukset/sopsteksti/2004/20040034/20040034_2.
- Tullin kulutustavaravalvonta (2017) Tullin kulutustavaravalvonnan tuloksia vuodelta 2017. Viitattu 15.5.2018: <http://tulli.fi/documents/2912305/4756721/Tullin+kulutustavaravalvonta+2016+yhteenvedo.pdf/112ac442-94df-4dc7-9f87-c62b59eb3ab9>.
- Viitala J. (2018) Determination of surfactants from foam-formed products. Master's Thesis, University of Jyväskylä, Department of Chemistry, 131 s. <http://urn.fi/URN:NBN:fi:ju-201810184450>.
- Viljakainen S. (2016) Tekstiilien tuontivalvonta Tullilaboratoriossa -esitelmä 10.5.2016. Viitattu 15.5.2018: https://s3-eu-west-1.amazonaws.com/stjm/uploads/20160516081718/Tekstiilien-tuontivalvonta-Tullilaboratoriossa_SiruViljakainen-Tullilaboratorio.pdf.
- Yang H., Yang C.Q. (2005) Durable flame retardant finishing of the nylon/cotton blend fabric using a hydroxyl-functional organophosphorous oligomer. *Polymer Degradation and Stability* **88**, 363-370.
- Weil E.D., Levchik S.V. (2008) Flame retardants in commercial use or development for textiles. *Journal of Fire Sciences* **26**, 243-281.
- Workman J. (2014) An Introduction to Near Infrared Spectroscopy. Viitattu 22.10.2018: <http://www.spectroscopynow.com/details/education/sepspec1881education/an-introduction-to-near-infrared-spectroscopy.html?tzcheck=1&tzcheck=1>
- Wyld D.C. (2006) RFID 101: the next big thing for management, *Management Research News* **29**(4), 154-173
- Xie K., Gao A., Zhang Y. (2013) Flame retardant finishing of cotton fabric based on synergistic compounds containing boron and nitrogen. *Carbohydrate Polymers* **98**, 706-710.
- Zhou Z., Zhou K., Hou X., Luo H. (2005) Arc/Spark optical emission spectrometry: Principles, instrumentation, and recent applications. *Applied Spectroscopy Reviews* **40**, 165-185. DOI:10.1081/ASR-200052001.